

# BiS<sub>2</sub>系層状超伝導体における非磁性不純物効果

強相関電子論研究室 16879304 市川暉洋

指導教員 堀田貴嗣

平成 30 年 1 月 30 日

# 目 次

1	研究背景	3
2	超伝導状態における非磁性不純物効果	10
2.1	不純物がないときの超伝度ギャップと転移温度	10
2.2	非磁性不純物効果の理論	15
2.3	核磁気緩和率	19
2.4	超伝導電子密度	21
3	計算結果	27
3.1	状態密度	27
3.1.1	$d$ 波の場合	27
3.1.2	拡張 $s$ 波の場合	31
3.2	核磁気緩和率	34
3.2.1	$d$ 波の場合	34
3.2.2	拡張 $s$ 波の場合	35
3.3	超伝導電子密度	36
3.3.1	$d$ 波の場合	36
3.3.2	拡張 $s$ 波の場合	37
4	まとめ	39

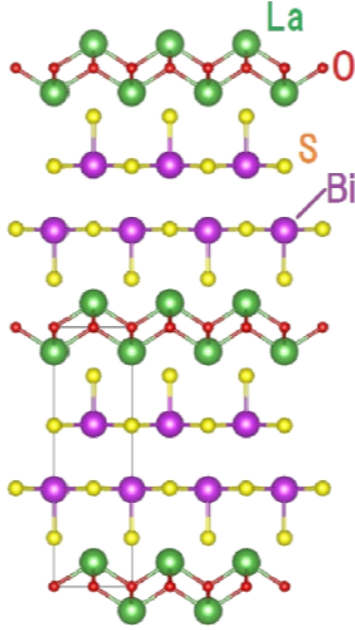
# 1 研究背景

1911 年、Kamerlingh Onnes により、4.2K 以下で水銀の電気抵抗がほぼ 0 になる超伝導現象が見つかったから、多くの超伝導体が発見されてきた。超伝導現象は 1957 年に Bardeen, Cooper, Schrieffer らによって提案された BCS 理論により説明された。それによると、フェルミ面上で全運動量が 0 となるように 2 つの電子がペアを組むことで、フェルミオンからボソンとなり、凝縮することが可能になって超伝導が発現する。この電子の対をクーパーペアと呼ぶ。電子同士がペアを組むためには、電子間の引力を考える必要がある。BCS 理論では、フォノンを媒介とする電子間引力が働くと説明された。ペアを作る 2 つの電子は同じ場所にいるわけではなく、一つの電子があるところに、少し遅れてペアの電子がやってくる。つまり、電子がその場に滞在する時間よりも格子の変形時間が長ければ、電子同士のクーロン斥力が実効的に弱くなる領域が生まれる。弱まったクーロン斥力より強いフォノンによる引力が働くことで電子がペアを組み、超伝導が起こる。このように引力が仮定された BCS 理論においては、超伝導転移温度は 30K 程度が限界であると考えられていた。

しかしながら、転移温度の限界は銅酸化物超伝導体の発見により破られた。銅酸化物超伝導体の始まりは、Bednorz と Müller によって、1986 年に発見された Ba-La-Cu-O 系超伝導体である [1]。Ba-La-Cu-O 系は最高 30K で転移すると報告されたが、1987 年、銅酸化物超伝導体  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}$  の転移温度が 93K に達することが発見された。これは BCS 理論の限界 30K を大きく超える転移温度であり、フォノン機構では説明することのできない超伝導体であると考えられている [2]。以降、 $\text{CuO}_2$  層を含んだ層状の銅酸化物超伝導体は高い転移温度を更新し、注目されている。 $\text{CuO}_2$  層を含む銅酸化物超伝導体は  $\text{CuO}_2$  面の伝導層とブロック層が交互に並ぶ多層構造の超伝導体である。銅酸化物超伝導体はホールドーピングをしなければ超伝導体ではなく、反強磁性絶縁体である。ホールドーピングとは、ブロック層の原子を電荷が違う原子に置換することで、伝導層にホールをドーピングすることである。銅酸化物超伝導体はホールドーピングをすることで、超伝導が発現する。高い転移温度の超伝導体を探すために、銅酸化物超伝導体と似た層状の構造を持つ物質が注目されるようになってきた。

これらの超伝導体と似た構造をしている層状の超伝導物質の一つとして、2012 年に首都大学東京電気電子の水口佳一助教（当時）らが発見した  $\text{BiS}_2$  系超伝導体がある。 $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$  が転移温度 4.5K を持つことが発見された [3,4,5]。 $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$  の発見から、 $\text{BiS}_2$  の層を含んだ超伝導物質が新たに見つかる期待があったが、同年に  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  が超伝導になることが発見された [6]。さらに、La を Ce, Pr, Nd 等に置き換えた超伝導体も発見され、類似物質群の発見が相次いでいる [7,8,9]。

(a)



(b)

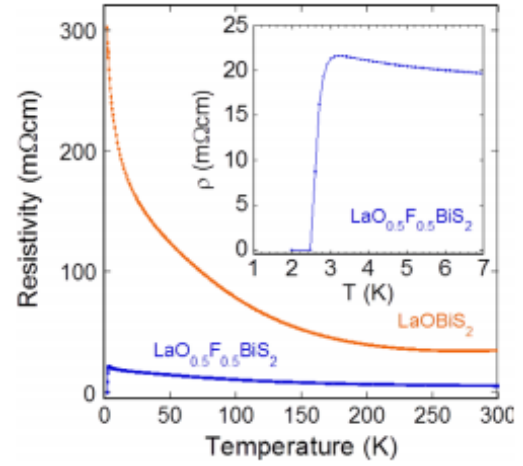


図 1: (a)  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  の構造。 (b)  $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$  の電気抵抗の温度依存性 [6]。

$\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  の母物質である  $\text{LaOBiS}_2$  の構造は、図 1(a) のように、伝導層の  $\text{BiS}_2$  層とブロック層の  $\text{LaO}$  層が交互に積み重なったものである [10]。O を F で置換することで、 $\text{BiS}_2$  層に電子がドーピングされる。 $\text{BiS}_2$  系超伝導体の中でも、この  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  は鉄砒素系超伝導体  $\text{LaOFeAs}$  と構造が似ている [7]。層状の構造は高い転移温度が発見されている物質の特徴であり、 $\text{BiS}_2$  系超伝導体の超伝導発現機構にも興味を持たれている。

さて、ノンドーピングである母物質  $\text{LaOBiS}_2$  は、超伝導体ではない。図 1(b) の赤線のように電気抵抗は温度を下げると抵抗が上昇しており、半導体のような温度依存性を示す。一方、 $\text{LaO}$  層の O を F に置き換えることで、電子がドーピングされ超伝導が発現する。実際、図 1(b) の青線のように 2.5 K あたりで抵抗が 0 となる。 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  の最高の転移温度については、 $x = 0.5$  の時、図 1(b) のように常圧で 2.7 K であるが、高圧下で合成された場合、最大 10 K 程度まで転移温度が上昇することが報告されている [2,7,11]。

$\text{BiS}_2$  系超伝導体において問題となっているのはギャップ対称性である。ギャップ対称性が明らかになれば、超伝導発現機構の理解に大いに役立つことが期待される。例えば、 $s$  波であればフォノン由来の機構が有力になり、 $d$  波であれば反強磁性スピンゆらぎによる機構が考えられる。このようなギャップ対称性は転移温度以下の物理量の温度依存性に顕著に現れる。超伝導電子密度を例にあげる。

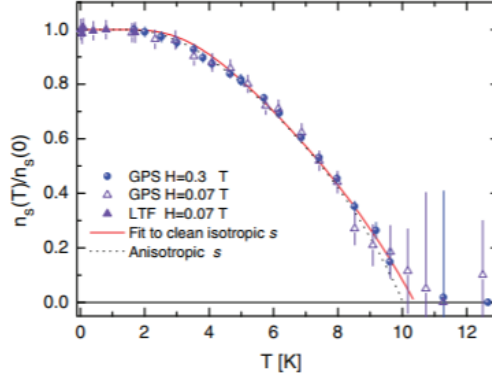


図 2:  $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$  の超伝導電子密度の温度依存性 [12]。

超伝導電子密度  $n_s$  は磁場侵入長  $\lambda$  と次の関係がある。

$$\left[ \frac{\lambda(T)}{\lambda(0)} \right]^2 = \frac{n}{n_s(T)} \quad (1.1)$$

ここで  $n$  は電子密度である。さまざまな実験手段によって  $\lambda$  を測定し、そこから  $n_s$  の温度依存性を知ることができる。さて、この  $n_s$  の温度依存性は低温において  $s$  波と  $d$  波で大きく異なる。 $s$  波の場合、 $1 - n_s$  は  $e^{-\Delta/T}$  に比例し、低温ではほぼ変化しない。ここで  $\Delta$  はギャップ関数である。一方、 $d$  波では、 $1 - n_s$  は低温で  $T$  に比例する。図 2 のように、 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$  では、磁場侵入長の実験から、超伝導電子密度の温度依存性が  $s$  波とよく一致するとの報告がある [4,12,13]。また、 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  に近い物質である  $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  では、熱伝導率の測定から通常の  $s$  波超伝導体であるとの報告がある [14]。フェルミ面上にラインノードを持つ物質である場合、フェルミエネルギー上に有限の状態密度を持つため、有限の熱伝導率が現れる。また、磁場をかけると超伝導内部に侵入した磁束回りの超伝導電流が発生する。発生した超伝導電流によって準粒子が励起されやすくなり、状態密度が増加するため、熱伝導率が低磁場で増加する。これに対し、等方的なギャップを持つ超伝導体の場合、フェルミエネルギー上に状態密度を持たないため、熱伝導率が現れないことになる。

一方、フェルミ面上でギャップにノードが存在するとの報告もある。図 3 は角度分解光電子分光で測定した  $\text{NdO}_{0.71}\text{F}_{0.29}\text{BiS}_2$  の超伝導ギャップの絶対値である。図 4(a) は、図 4(b) のような、 $\text{BiS}_2$  格子におけるフェルミ面であるが、図 3 はそのフェルミ面上のギャップで、角度  $\phi$  の関数としてプロットしたものである。図 3 の  $\phi = 0$  付近の構造は、フェルミ面上にノードがあり、異方性を持つ超伝導体であることを示唆している [15]。なお、図 3 と図 4(a) で物質が異なるが、 $\text{NdO}_{0.71}\text{F}_{0.29}\text{BiS}_2$  のフェルミ面と  $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$  は形状が一致していると考えられている。

角度分解光電子分光の結果がノードの存在を示すものであると考える場合は、それにもかかわらず、超伝導電子密度の低温での温度依存性がノードのない  $s$  波のように見える理由が問題となる。一方、角度分解光電子分光の結果は、必ずしもノードの存在を証明する

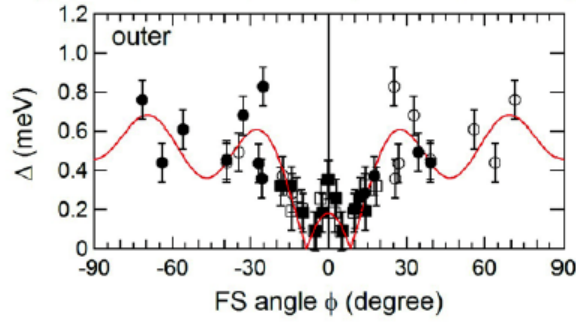
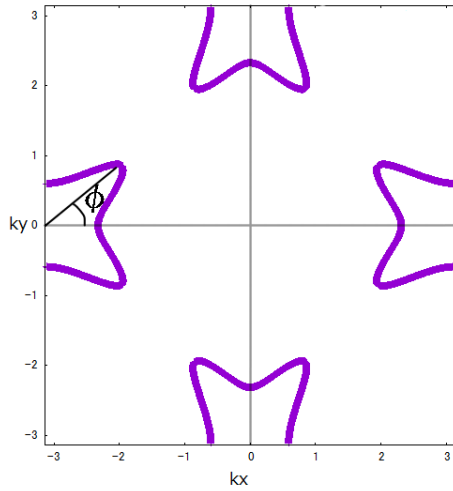
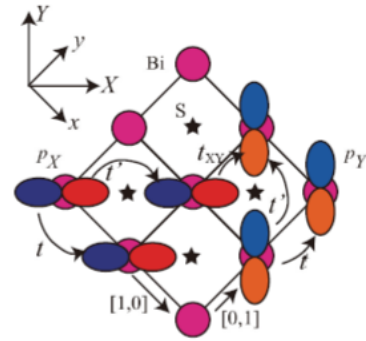


図 3: 光電子分光で測定した  $\text{NdO}_{0.71}\text{F}_{0.29}\text{BiS}_2$  の超伝導ギャップの絶対値 [15]。角度  $\phi$  は、図 4(a) 中の  $\phi$  と同じものである。



(a)



(b)

図 4: (a)  $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$  のフェルミ面 [10]。図中の角度  $\phi$  は図 3 と対応してる。(b)  $\text{BiS}_2$  面の格子 [10]。

ものではない、という見方をするならば、超伝導電子密度の低温での温度依存性から、s 波でよいように思える。

このような状況を整理するために、 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$  のフェルミ面構造とギャップ関数のノードの関係を議論する。図 4(b) のような  $\text{BiS}_2$  格子に対して、電子は隣り合う  $6p_x, 6p_y$  軌道間を跳び移ることが知られている [10]。フェルミ面近傍の電子が重要であるので、強束縛近似モデルを用いて、電子の跳び移りを最近接のみとしたバンド分散を計算し、等エネルギー面を取り出して作成したフェルミ面が図 4(a) である [10]。 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  のフェルミ面はブリルアン域で  $(\pm\pi, 0)$  と  $(0, \pm\pi)$  のまわりにあり、非連結な構造をしている。 $\text{BiS}_2$  系超伝導体のフェルミ面の構造について、2次元自由電子のフェルミ面と比較をする。ここでは、2次元自由電子の  $\Gamma$  点を中心とするフェルミ面を「銅酸化物のモデルフェルミ面」と定義する。 $\text{BiS}_2$  系のフェルミ面は非連結になっていることで、銅酸化物のモデルフェ

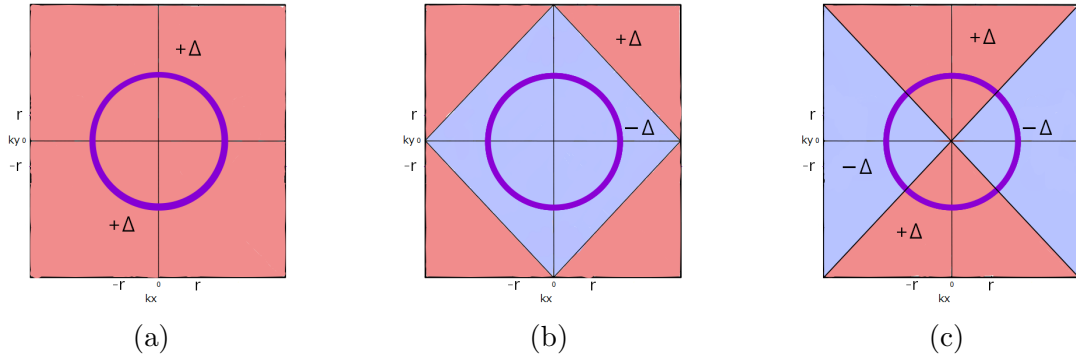


図 5: (a) $s$ 波、(b)拡張 $s$ 波、(c) $d$ 波のギャップ関数と銅酸化物のモデルフェルミ面。赤はギャップが正、青は負を表す。

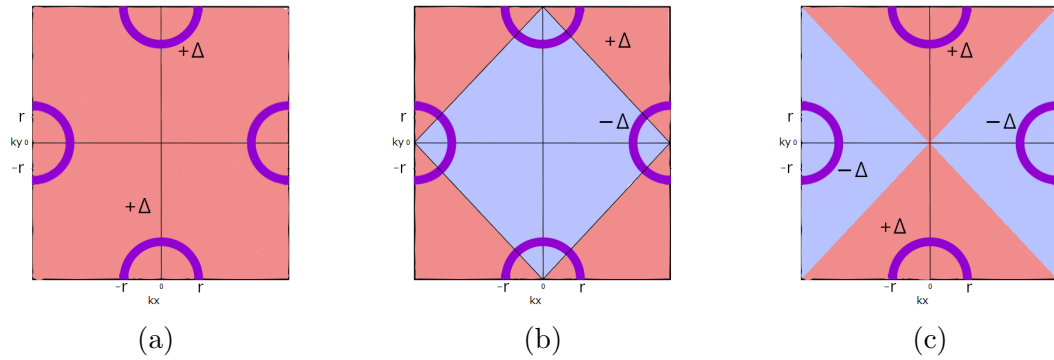


図 6: (a) $s$ 波、(b)拡張 $s$ 波、(c) $d$ 波のギャップ関数と  $\text{BiS}_2$  系のモデルフェルミ面。赤はギャップが正、青は負を表す。

ルミ面の場合とどのような差が生まれるのかははっきりさせるために、それぞれのフェルミ面に  $s$ 波、 $d$ 波、拡張 $s$ 波のギャップの正負をカラーで表したものを重ねてみる。ただし、図 4(a) のフェルミ面はやや複雑なので、そのトポロジーは保ちつつ簡単な半円状のフェルミ面におきかえて考えることにする。

さて、 $s$ 波のギャップでは、どちらのフェルミ面上でもノードがないのは明らかである。拡張 $s$ 波のギャップの場合は、銅酸化物のモデルフェルミ面にはノードがないが、 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$  のフェルミ面上にはノードがある。 $d$ 波のギャップの場合は、銅酸化物のモデルフェルミ面にはノードがあるが、 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$  のフェルミ面上にはノードがない。ただし、 $d$ 波の場合はフェルミ面間でギャップの符号反転がある。

ノードがあると考ええる場合は、拡張 $s$ 波のギャップが候補になるが、そのときの超伝導電子密度の温度依存性は  $s$ 波のようになるとは思えない。ノードがあるという立場では、この点を説明する必要がある。一方、ノードがないと考える場合、今のフェルミ面構造では、 $s$ 波だけでなく、 $d$ 波も可能なように思われる。ノードがないという立場では、 $s$ 波か  $d$ 波か、という点をはっきりさせる必要がある。このように考えると、ノードの有無だけでなく、 $s$ 波か  $d$ 波か、という問題も加わって、さらに混乱が深まったように見える。

本研究では、非磁性不純物効果によって、この混乱した状況の整理を試みる。超伝導体



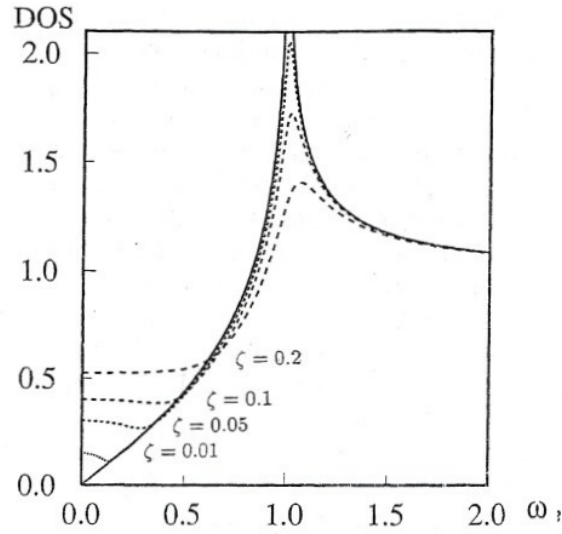


図 7: 非磁性不純物の効果を受けた状態密度 [19]。ζ は、不純物が多くなると、大きくなる量である。

に対する不純物効果は、古くから調べられている問題である。BCS 理論では、スピン一重項の  $s$  波対を考えていたので、それを破壊する磁性不純物の効果がまず議論された。これは、Abrikosov-Gor'kov の理論として知られている。Abrikosov-Gor'kov によると、不純物濃度の増加によって、超伝導転移温度は低下し、臨界濃度で超伝導転移温度は 0 となり超伝導は消える。一方、非磁性不純物が超伝導体に与える影響は磁性不純物とは異なる。磁性不純物はスピンからの散乱を引き起こし、クーパーペアの時間反転対称性を破壊するので、わずかな量でも転移温度が大きく下がる。非磁性不純物の効果は  $s$  波には効かないが、 $d$  波には影響する。等方的な  $s$  波超伝導の  $T_c$  には非磁性不純物は影響を与えないが、これはアンダーソンの定理として知られている。非磁性の不純物からの散乱を受け、異なる波数の状態が混ざっても、クーパーペアは時間反転の対称性を保つからである。一方、異方的な  $d$  波超伝導体の場合、非磁性不純物であっても、ギャップ関数は波数の依存性があるため、波数を変化させる非磁性の散乱はペアを破壊する [18,19]。

高温超伝導体として有名な銅酸化物超伝導体は、ギャップレスの  $d$  波超伝導体であると考えられている [15]。図 7 のように、ギャップレスの超伝導体は低エネルギーの乱れに敏感で、非磁性不純物からの効果で低エネルギーの状態密度が大きく変化することが知られている [18,19]。しかし、今回対象としている  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  のフェルミ面において、ギャップのノード構造は銅酸化物超伝導体のそれとは異なっている。 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  で拡張  $s$  波の場合、フェルミ面上にノードがあるためにギャップレスの超伝導体になると考えられる。図 7 と同様に非磁性不純物の効果を受け、低エネルギー領域にほぼ一定の状態密度が生じるなら、超伝導電子密度は低温で  $s$  波的な温度依存性を示す可能性がある。一方、 $d$  波の場合は、フェルミ面上にギャップのノードはないが、隣り合うフェルミ面上でギャップ



ブ関数の符号が反転しており、鉄系超伝導体で議論される  $s_{+-}$  波のようにになっている。非磁性不純物の効果を受け、低温で  $s$  波とは異なる温度依存性が見られる可能性がある。

本研究では超伝導ギャップ関数を仮定し、 $\text{BiS}_2$  系超伝導体における非磁性不純物効果を調べる。状態密度、核磁気緩和率、超伝導電子密度に対する非磁性不純物効果を議論し、一見矛盾するように見える実験結果の理解を試みる。考えるギャップは図 6(b),(c) のような拡張  $s$  波と  $d$  波である。 $\text{BiS}_2$  系超伝導体の特徴的なフェルミ面構造において、拡張  $s$  波はフェルミ面上にノードを持つが、 $d$  波はノードをもたない。ただし、 $d$  波の場合はフェルミ面上でギャップの位相が変わる  $s_{+-}$  波のようにになっている。 $d$  波ギャップの場合、ノードがないために超伝導電子密度の温度依存性は  $s$  波と一致する結果が予想される。しかし、ギャップの符号が反転しているために、非磁性不純物効果の影響を受け、状態密度、核磁気緩和率、超伝導電子密度が変化し、 $s$  波との差が生じる期待がある。また、拡張  $s$  波については、非磁性不純物の効果によって、図 7 のように低エネルギー領域に一定の状態密度が現れるなら、超伝導電子密度の低温における温度依存性が  $s$  波的な振る舞いになり、矛盾する実験結果の説明がつく可能性がある。

本論文の構成は次のとおりである。第二章において、BCS ハミルトニアンからスタートし、グリーン関数法を用いて超伝導状態に対する非磁性不純物効果を議論し、Abrikosov-Gorkov の式を導出する。第三章において、状態密度、核磁気緩和率、超伝導電子密度の式を導出し、 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  の拡張  $s$  波、 $d$  波での計算結果を考察する。第四章において、本研究の結果をまとめる。本論文では、 $\hbar = k_B = 1$  の単位を用いる。

## 2 超伝導状態における非磁性不純物効果

### 2.1 不純物がないときの超伝度ギャップと転移温度

電子間有効相互作用を仮定した BCS ハミルトニアンを定義する。

$$H_{\text{BCS}} = H_0 + H_{\text{int}}, \quad (2.1)$$

$$H_0 = \sum_{k\sigma} (\epsilon_k - \mu) c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma}, \quad (2.2)$$

$$H_{\text{int}} = - \sum_{kk'} V_{kk'} (c_{-k'\downarrow}^\dagger c_{k'\uparrow}^\dagger) (c_{k\uparrow} c_{-k\downarrow}), \quad (2.3)$$

$H_0$  は電子の運動エネルギーであり、 $H_{\text{int}}$  は電子間の相互作用である。演算子  $c_{k\sigma}$  は電子の消滅演算子、 $\epsilon_k$  は電子のエネルギー、 $\mu$  は化学ポテンシャル、 $V_{kk'}$  は相互作用である。第二項目の電子は  $k\uparrow$  と  $-k\downarrow$  でペアを作っていると考ええる。ただし、電子のペアは全運動量が 0 となる場合に限る。

消滅演算子をハイゼンベルグ表示にする。

$$c_{k\sigma}(\tau) \equiv e^{H_{\text{BCS}}\tau} c_{k\sigma} e^{-H_{\text{BCS}}\tau}. \quad (2.4)$$

$\tau$  は時間  $t$  を虚数時間に変えたもので  $\tau = it$  である。熱力学的平均は

$$\langle A \rangle = Z^{-1} \text{Tr}(e^{-\beta H_{\text{BCS}}} A), \quad (2.5)$$

$$Z = \text{Tr}(e^{-\beta H_{\text{BCS}}}), \beta = \frac{1}{T}, \quad (2.6)$$

で与えられる。また、Trace はすべての  $N$  の状態を網羅する。グリーン関数は  $\tau$  が  $(-\beta, \beta)$  の範囲で

$$G(k, \tau) = -\langle T_\tau c_{k\sigma}(\tau) c_{k\sigma}^\dagger(0) \rangle \quad (2.7)$$

$$= -\langle c_{k\sigma}(\tau) c_{k\sigma}^\dagger(0) \rangle \theta(\tau) + \langle c_{k\sigma}^\dagger(0) c_{k\sigma}(\tau) \rangle \theta(-\tau). \quad (2.8)$$

ここで、 $T_\tau$  はウィック演算子、またはウィックの記号であり、時間順に並べ、奇数回の置換を行うならば  $-$  をつける。 $\theta(\tau)$  は階段関数であり、 $\tau > 0$  で 1、 $\tau < 0$  で 0 となる。自由電子の場合のグリーン関数を考える。まず、 $\langle c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle_0$  をフェルミ分布関数  $f_k$  で表すことを考える。

$$\langle c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle_0 = \frac{\text{Tr}(e^{-\beta H_0} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma})}{\text{Tr}(e^{-\beta H_0})} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \xi_k} \ln(\text{Tr} e^{-\beta H_0}). \quad (2.9)$$

フェルミ粒子であるので

$$\text{Tr} e^{-\beta \sum_{k\sigma} \xi_k n_{k\sigma}} = \sum_{n_{k\sigma}=0,1} e^{-\beta \sum_{k\sigma} \xi_k n_{k\sigma}} = \prod_{k\sigma} (1 + e^{-\beta \xi_k}). \quad (2.10)$$

(2.10) を (2.9) に代入すると

$$-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \xi_k} \ln(1 + e^{-\beta \xi_k}) = \frac{1}{1 + e^{\beta \xi_k}} = f_k. \quad (2.11)$$

よって、自由電子のグリーン関数は

$$G_0(k, \tau) = e^{-\xi_k \tau} [f_k \theta(-\tau) - (1 - f_k) \theta(\tau)], \quad (2.12)$$

で与えられる。

次に、グリーン関数の周期性を考える。  $-\beta < \tau < 0$  とすると

$$G_0(k, \tau + \beta) = -(1 - f_k) e^{-\xi_k(\tau + \beta)} = -\frac{e^{-\beta \xi_k}}{1 + e^{-\beta \xi_k}} e^{-\xi_k \tau} = -G_0(k, \tau). \quad (2.13)$$

これより、グリーン関数の反周期性  $G(k, \tau + \beta) = -G(k, \tau)$  が得られる。

グリーン関数のフーリエ級数展開をすると

$$G(k, \tau) = \frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-i\omega_n \tau} G(k, i\omega_n), \quad (2.14)$$

となる。ここで  $\omega_n$  はフェルミオンの松原振動数  $\omega_n = (2n + 1)\pi T$  である。

フーリエ逆変換は

$$G(k, i\omega_n) = \frac{1}{2} \int_{-\beta}^{\beta} d\tau e^{i\omega_n \tau} G(k, \tau), \quad (2.15)$$

である。自由電子の場合、(2.13)(2.15) を用いて

$$G_0(k, i\omega_n) = (i\omega_n - \xi_k)^{-1}, \quad (2.16)$$

となる。

$G(k, \tau)$  を BCS のモデルで評価する。

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} G(k, \tau) &= -\frac{d}{d\tau} (\langle e^{H\tau} c_{k\sigma} e^{-H\tau} c_{k\sigma}^\dagger(0) \rangle) \theta(\tau) - \delta(\tau) \langle c_{k\sigma}(\tau) c_{k\sigma}^\dagger(0) \rangle \\ &\quad + \frac{d}{d\tau} (\langle c_{k\sigma}^\dagger(0) e^{H\tau} c_{k\sigma} e^{-H\tau} \rangle) \theta(-\tau) - \delta(-\tau) \langle c_{k\sigma}^\dagger(0) c_{k\sigma}(\tau) \rangle. \end{aligned} \quad (2.17)$$

整理すると

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} G(k, \tau) &= -\delta(\tau) \{ \langle c_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger \rangle - \langle c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle \} \\ &\quad + \langle [H, c_{k\sigma}(\tau)] c_{k\sigma}^\dagger(0) \rangle \theta(\tau) - \langle c_{k\sigma}^\dagger(0) [H, c_{k\sigma}(\tau)] \rangle \theta(-\tau). \end{aligned} \quad (2.18)$$

また、 $[H, c_{k\sigma}(\tau)]$  部分を計算する。

$$\begin{aligned} [H_0, c_{k\sigma}(\tau)] &= \sum_{k\sigma} \xi_k (c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} c_{k\sigma}(\tau) - c_{k\sigma}(\tau) c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma}) \\ &= \sum_{k\sigma} \xi_k (c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} c_{k\sigma}(\tau) - c_{k\sigma}(\tau) - c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} c_{k\sigma}(\tau)) \\ &= \sum_{k\sigma} \xi_k (-c_{k\sigma}(\tau)), \end{aligned} \quad (2.19)$$

となるので、

$$\begin{aligned}
& -\langle [H_0, c_{k\sigma}] c_{k\sigma}^\dagger(0) \rangle \theta(\tau) - \langle c_{k\sigma}^\dagger(0) [H, c_{k\sigma}(\tau)] \rangle \theta(-\tau) \\
& = -\xi_k \{ \langle c_{k\sigma}(\tau) c_{k\sigma}^\dagger(0) \rangle \theta(\tau) - \langle c_{k\sigma}^\dagger(0) c_{k\sigma}(\tau) \rangle \theta(-\tau) \} \\
& = -\xi_k G(k, \tau),
\end{aligned} \tag{2.20}$$

が得られる。 $H_{\text{int}}$  部分は  $\sigma = \uparrow$  の場合に計算すると

$$[H_{\text{int}}, c_{k\sigma}] = [c_{-k'\downarrow}^\dagger c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} c_{-k\downarrow}, c_{k''\uparrow}], \tag{2.21}$$

であり、

$$\begin{aligned}
c_{-k'\downarrow}^\dagger c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} c_{-k\downarrow} c_{k''\uparrow} & = c_{-k'\downarrow}^\dagger c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k''\uparrow} c_{k\uparrow} c_{-k\downarrow} \\
& = -c_{-k'\downarrow}^\dagger (\delta_{k'k''} + c_{k''\uparrow} c_{k'\uparrow}^\dagger) c_{k\uparrow} c_{-k\downarrow} \\
& = -\delta_{k'k''} c_{-k'\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow} c_{-k\downarrow} + c_{k''\uparrow} c_{-k'\downarrow}^\dagger c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} c_{-k\downarrow},
\end{aligned} \tag{2.22}$$

であるから

$$[H_{\text{int}}, c_{k\uparrow}(\tau)] c_{k''\uparrow}^\dagger = -c_{-k'\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow} c_{-k\downarrow} c_{k'\uparrow}^\dagger, \tag{2.23}$$

が得られる。 $\sigma = \downarrow$  の場合も同様に計算することができる。以上の結果をまとめると

$$\left(-\frac{d}{d\tau} - \xi_k\right) G(k, \tau) = \delta(\tau) - \sum_{k'} V_{kk'} \langle T_\tau c_{-k\downarrow}^\dagger(\tau) c_{k'\uparrow}(\tau) c_{-k'\downarrow}(\tau) c_{k\uparrow}^\dagger(0) \rangle, \tag{2.24}$$

となる。

ハートレーフォック平均場近似で、 $\xi_k$  にハートレーフォックエネルギーは含まれているとする。超伝導状態に対して、Gor'kov 近似を考える。同じ波数にならないペアを 0 とする、つまりクーパーペアを作る電子の相互作用以外を無視し、

$$\langle T_\tau c_{-k\downarrow}^\dagger(\tau) c_{k'\uparrow}(\tau) c_{-k'\downarrow}(\tau) c_{k\uparrow}^\dagger(0) \rangle \rightarrow \langle T_\tau c_{k'\uparrow}(\tau) c_{-k'\downarrow}(\tau) \rangle \langle T_\tau c_{-k\downarrow}^\dagger(\tau) c_{k\uparrow}^\dagger(0) \rangle, \tag{2.25}$$

とする。また、 $\langle cc \rangle, \langle c^\dagger c^\dagger \rangle$  は通常なら 0 と考えるが、超伝導状態では  $\langle c_{k\uparrow} c_{-k\downarrow} \rangle$  が 0 にならないと考える。

そこで、次の異常グリーン関数を定義する。

$$F(k, \tau) = -\langle T_\tau c_{k\uparrow}(\tau) c_{-k\downarrow}(0) \rangle, \tag{2.26}$$

$$\bar{F}(k, \tau) = -\langle T_\tau c_{-k\downarrow}^\dagger(\tau) c_{k\uparrow}^\dagger(0) \rangle. \tag{2.27}$$

これらは複素共役であることに注意する。

$$\bar{F}(k, \tau) = F(k, \tau)^*. \tag{2.28}$$

これから (2.21) 式を書きなおすと

$$\left(-\frac{d}{d\tau} - \xi_k\right)G(k, \tau) = \delta(\tau) - \sum_{k'} V_{kk'} F(k', 0) \bar{F}(k, \tau), \quad (2.29)$$

が得られる。また、この  $G(k, \tau)$  を微分した手順を  $\bar{F}(k, \tau)$  に対して行くと、

$$\left(-\frac{d}{d\tau} + \xi_k\right)\bar{F}(k, \tau) = - \sum_{k'} V_{kk'} \bar{F}(k, 0) G(k, \tau), \quad (2.30)$$

を得る。非線形な微分方程式を解くためにギャップ関数  $\Delta_k$  を導入する。

$$\Delta_k \equiv \sum_{k'} V_{kk'} F(k', 0). \quad (2.31)$$

(2.26) をフーリエ変換し、ギャップ関数を用いると

$$\begin{pmatrix} i\omega_n - \xi_k & \Delta_k \\ \Delta_k^* & i\omega_n + \xi_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G(k, i\omega_n) \\ \bar{F}(k, i\omega_n) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.32)$$

となる。ここで、準粒子のエネルギー  $E_k$  を

$$E_k^2 = \xi_k^2 + |\Delta_k|^2, \quad (2.33)$$

で定義すると、(2.32) より

$$G = (-i\omega_n - \xi_k)/(\omega_n^2 + E_k^2), \quad (2.34)$$

$$\bar{F} = \Delta_k^*/(\omega_n^2 + E_k^2), \quad (2.35)$$

となる。ここで  $\Delta_k \rightarrow 0$  のとき  $G = (i\omega_n - \xi_k)^{-1}$ ,  $F = 0$  となり、正常状態の解が得られる。

次に、 $\Delta_k$  を決めるセルフコンシステント方程式を求める。 $\tau = 0$  の異常グリーン関数は

$$F(k, \tau = 0) = \frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} F(k, i\omega_n), \quad (2.36)$$

であるから、以下のようなセルフコンシステントなギャップ方程式が得られる。

$$\Delta_k = \frac{1}{\beta} \sum_{k'} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{V_{kk'} \Delta_{k'}}{\omega_n^2 + E_{k'}^2}. \quad (2.37)$$

松原振動数の和をとると、ギャップ関数は

$$\Delta_k = \sum_{k'} \frac{V_{kk'} \Delta_{k'}}{2E_{k'}} \tanh\left(\frac{E_{k'}}{2k_\beta T}\right), \quad (2.38)$$

が得られる。これは  $\omega_n = (2n+1)\pi T$  と

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} [(2n+1)^2\pi^2 + a^2]^{-1} = (2a)^{-1} \tanh\left(\frac{a}{2}\right), \quad (2.39)$$

の関係式を用いることで得られる。この式は、Appendix の Digamma 関数 (A.12),(A.14) から得られる。ギャップ関数  $\Delta_k$  は  $T$  が増加すると単調に減少し、 $T = T_c$  で 0 になる。BCS 理論において、超伝導転移温度  $T_c$  は

$$T_c = 1.13\theta_D \exp\left(-\frac{1}{N(0)V}\right), \quad (2.40)$$

のように求まる。ここで (2.40) 式の導出を行う。まず、相互作用  $V_{kk'}$  を

$$V_{kk'} = V\theta(\theta_D - |\xi_k|)\theta(\theta_D - |\xi_{k'}|), \quad (2.41)$$

と、フェルミエネルギーからデバイエネルギー  $\theta_D$  前後の領域のみ相互作用が働くとする。また、 $\Delta_k \rightarrow \Delta, T \rightarrow T_c, E_k \rightarrow \xi_k$  とするとギャップ方程式は線形になり

$$\Delta = T_c V \Delta \sum_{k'}^{| \xi_{k'} | < \theta_D} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2\pi^2 T_c^2 + \xi_{k'}^2}, \quad (2.42)$$

となる。波数ベクトルの和をエネルギー積分におきかえると、

$$1 = T_c N(0) V \int_{-\theta_D}^{\theta_D} d\xi' \sum_{n=-\infty}^{\infty} [(2n+1)^2\pi^2 T_c^2 + \xi'^2]^{-1}. \quad (2.43)$$

ここで状態密度  $N(\xi)$  はフェルミエネルギー近傍で一定値  $N(0)$  とした。 $\xi$  積分は実行できて、

$$[N(0)V]^{-1} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{2}{|2n+1|\pi} \tan^{-1}\left(\frac{\theta_D}{|2n+1|\pi T_c}\right). \quad (2.44)$$

ここで、 $\tan^{-1}\theta$  は  $\theta = \infty$  で  $\frac{\pi}{2}$ ,  $\theta = 0$  で 0 となる。ここで、 $\tan^{-1}x = \frac{\pi}{2}\theta(x-1)$  と近似して、Digamma 関数に関する式 (A.7),(A.8),(A.15) を用いると

$$\begin{aligned} [N(0)V]^{-1} &= \sum_{n=0}^{\frac{\theta_D}{2\pi T_c} - \frac{1}{2}} \frac{1}{n + \frac{1}{2}} \\ &= \psi\left(\frac{\theta_D}{2\pi T_c} + 1\right) - \psi\left(\frac{1}{2}\right) \end{aligned} \quad (2.45)$$

$$\approx \ln\left(\frac{\theta_D}{2\pi T_c}\right) - \ln\left(\frac{e^{-\gamma}}{4}\right), \quad (2.46)$$

となる。ここで、 $\gamma$  はオイラー定数 ( $\gamma = 0.577\cdots$ ) である。これを変形して (2.40) 式が得られる。

## 2.2 非磁性不純物効果の理論

以降の計算のために、南部行列表示を導入する。まず、以下のような2つの演算子を定義する。

$$\Psi_k = \begin{pmatrix} c_{k\uparrow} \\ c_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix}, \quad (2.47)$$

$$\Psi_k^\dagger = \begin{pmatrix} c_{k\uparrow}^\dagger & c_{-k\downarrow} \end{pmatrix}. \quad (2.48)$$

グリーン関数は  $2 \times 2$  の行列で表すことができ、

$$\mathbf{G}(k, \tau) = -\langle T_\tau \Psi_k(\tau) \Psi_k^\dagger(0) \rangle \quad (2.49)$$

$$= -\begin{pmatrix} \langle T_\tau c_{k\uparrow}(\tau) c_{k\uparrow}^\dagger(0) \rangle & \langle T_\tau c_{k\uparrow}(\tau) c_{-k\downarrow}(0) \rangle \\ \langle T_\tau c_{-k\downarrow}^\dagger(\tau) c_{k\uparrow}^\dagger(0) \rangle & \langle T_\tau c_{-k\downarrow}^\dagger(\tau) c_{-k\downarrow}(0) \rangle \end{pmatrix}, \quad (2.50)$$

となる。左上は正常状態のグリーン関数であり、非対角要素は異常グリーン関数である。また、グリーン関数のそれぞれの成分に対して以下のような関係が成立する。

$$\begin{aligned} -G_{11}(-\mathbf{k}, -\tau) &= -\langle T_\tau c_{-k\downarrow}(-\tau) c_{-k\downarrow}^\dagger(0) \rangle = \langle T_\tau c_{-k\downarrow}^\dagger(0) c_{-k\downarrow}(-\tau) \rangle \\ &= \langle T_\tau c_{-k\downarrow} e^{-H\tau} c_{-k\downarrow}^\dagger e^{H\tau} \rangle = \langle T_\tau e^{H\tau} c_{-k\downarrow} e^{-H\tau} c_{-k\downarrow}^\dagger \rangle \\ &= G_{22}(\mathbf{k}, \tau). \end{aligned}$$

フーリエ変換は

$$\mathbf{G}(\mathbf{k}, \tau) = T \sum_{i\omega_n} e^{-i\omega_n \tau} \mathbf{G}(\mathbf{k}, i\omega_n), \quad (2.51)$$

となり、各成分について

$$G_{22}(\mathbf{k}, \tau) = -G_{11}(-\mathbf{k}, -\tau), \quad (2.52)$$

$$G_{22}(\mathbf{k}, i\omega_n) = -G_{11}(-\mathbf{k}, -i\omega_n), \quad (2.53)$$

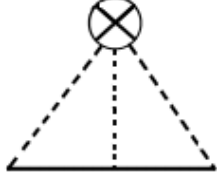
が成り立つ。相互作用がない電子を考えた場合、非対角成分は消える。計算のために、パウリ行列を導入する。

$$\sigma_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.54)$$

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.55)$$



(a)



(b)

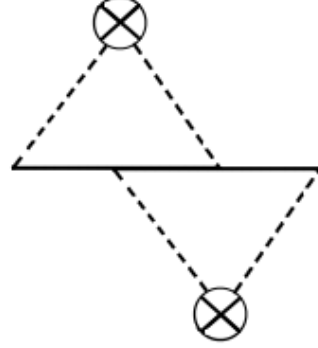


図 8: 不純物からの散乱のダイアグラム。×印のついた丸は不純物。

$$\sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.56)$$

$$\sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.57)$$

$G_0$  は  $H_{\text{BCS}}$  のグリーン関数で

$$\mathbf{G}_0^{-1}(\mathbf{k}, i\omega_n) = i\omega_n \sigma_0 - \Delta_k \sigma_1 - \xi_k \sigma_3, \quad (2.58)$$

である。不純物散乱による自己エネルギーを  $\Sigma$  とすると、 $\Sigma$  はダイソン方程式を満たし、

$$\mathbf{G}(\mathbf{k}, i\omega_n)^{-1} = \mathbf{G}_0(\mathbf{k}, i\omega_n)^{-1} - \Sigma(\mathbf{k}, i\omega_n), \quad (2.59)$$

となる。グリーン関数を  $i\omega_n \rightarrow z$  と一般の複素数  $z$  に解析接続すると

$$\mathbf{G}^{-1}(\mathbf{k}, z) = \mathbf{G}_0^{-1}(\mathbf{k}, z) - \Sigma(\mathbf{k}, z), \quad (2.60)$$

となる。自己エネルギー、グリーン関数を以下のようにパウリ行列を用いて分離し

$$\Sigma = \Sigma_0 \sigma_0 + \Sigma_1 \sigma_1 + \Sigma_3 \sigma_3, \quad (2.61)$$

$$\mathbf{G}^{-1}(\mathbf{k}, \tilde{z}) = \tilde{z} \sigma_0 - \tilde{\Delta}_k \sigma_1 - \tilde{\xi}_k \sigma_3, \quad (2.62)$$

$$\tilde{z} = z - \Sigma_0, \tilde{\Delta}_k = \Delta_k + \Sigma_1, \tilde{\xi}_k = \xi_k + \Sigma_3. \quad (2.63)$$

ここで、 $\xi_k$  は準粒子のエネルギー、 $\Delta_k$  はギャップ関数である。t 行列近似では、図 8(a) の一つの不純物からの散乱を受けるダイアグラムのみを取り出し、図 8(b) のような複数の

不純物からの散乱を繰り返し受けるダイアグラムを取り除く。自己エネルギーに対して  $t$  行列近似を用いて

$$\Sigma(\tilde{z}) = c\mathbf{t}(\tilde{z}), \quad (2.64)$$

$$\mathbf{t}(\tilde{z}) = \mathbf{U} + \mathbf{U} \sum_k \mathbf{G}(k, \tilde{z}) \mathbf{t}(\tilde{z}), \quad (2.65)$$

$$\mathbf{U} = U\sigma_3. \quad (2.66)$$

このとき、 $c$  は不純物濃度、 $U$  は不純物ポテンシャルである。(2.65) を用いて  $\mathbf{t}(z)$  を計算する。(2.62) を行列表示にし、グリーン関数を書きだすと

$$\mathbf{G}(\mathbf{k}, z) = \frac{1}{\tilde{z}^2 - \tilde{\Delta}_k^2 - \tilde{\xi}_k^2} \begin{bmatrix} \tilde{z} + \tilde{\xi}_k & \tilde{\Delta}_k \\ \tilde{\Delta}_k & \tilde{z} - \tilde{\xi}_k \end{bmatrix}, \quad (2.67)$$

となる。ここで  $\tilde{\xi}_k = \xi_k + \Sigma_3$  において、 $\Sigma_3$  はエネルギーシフトなので取り除いて  $\tilde{\xi}_k = E$  として、 $E$  の積分をする。

$$\sum_k \mathbf{G}(\mathbf{k}, \tilde{z}) = \frac{\pi N(0)}{\sqrt{\tilde{\Delta}_k^2 - \tilde{z}^2}} (\sigma_0 \tilde{z} + \sigma_1 \tilde{\Delta}_k). \quad (2.68)$$

ここで、 $N(0)$  はフェルミ面での状態密度である。これを (2.65) に代入し、ユニタリティ極限  $UN(0) \gg 1$  とすると

$$\pi UN(0) \begin{bmatrix} g_0 & g_1 \\ -g_1 & -g_0 \end{bmatrix} \mathbf{t}(z) = U\sigma_3, \quad (2.69)$$

となる。ここで、

$$g_0 = - \left\langle \frac{\tilde{z}}{\sqrt{\tilde{\Delta}_k^2 - \tilde{z}^2}} \right\rangle_{\text{FS}}, \quad (2.70)$$

$$g_1 = - \left\langle \frac{\tilde{\Delta}_k}{\sqrt{\tilde{\Delta}_k^2 - \tilde{z}^2}} \right\rangle_{\text{FS}}, \quad (2.71)$$

であり、 $\langle \cdots \rangle_{\text{FS}}$  はフェルミ面上の平均を表す。整理すると、 $\mathbf{t}(z)$  は

$$\mathbf{t}(z) = \frac{1}{\pi N(0)(g_0^2 - g_1^2)} \begin{bmatrix} g_0 & g_1 \\ g_1 & g_0 \end{bmatrix} = \frac{-1}{\pi N(0)(g_0^2 - g_1^2)} (g_0 \sigma_0 + g_1 \sigma_1), \quad (2.72)$$

となる。(2.61) より

$$\Sigma_0 = \alpha \frac{-g_0}{g_0^2 - g_1^2}, \quad (2.73)$$

$$\Sigma_1 = \alpha \frac{g_1}{g_0^2 - g_1^2}. \quad (2.74)$$

ここで

$$\alpha = c/\pi N(0), \quad (2.75)$$

であり、対破壊パラメータと呼ばれる。状態密度は

$$N(z) = -\frac{1}{\pi} \sum_k \text{Im} G(k, z) = -N(0) \text{Im} g_0, \quad (2.76)$$

であるから、

$$\frac{N(z)}{N(0)} = -\text{Im} g_0, \quad (2.77)$$

で与えられる。

非磁性不純物による転移温度の変化を計算する。転移温度付近において、 $\Delta \rightarrow 0$  とすると  $g_0, g_1$  は

$$g_0 = i, \quad (2.78)$$

$$g_1 = 0, \quad (2.79)$$

となる。 $z = i\omega_n$  とすると、(2.63)(2.73) から

$$\omega_{n'} \rightarrow \omega_n + \alpha, \quad (2.80)$$

となり、ギャップ方程式 (2.45) を非磁性不純物の効果を受けた場合書き直すと

$$[N(0)V]^{-1} = \sum_{n=0}^{\frac{\theta_D}{2\pi T'_c}} \frac{1}{n + \frac{1}{2} + \frac{\alpha}{2\pi T'_c}}, \quad (2.81)$$

となる。このとき  $T'_c$  は不純物によって変化した超伝導転移温度である。既に解いたギャップ方程式と同様に整理すると

$$\begin{aligned} [N(0)V]^{-1} &= \psi \left( \frac{\theta_D}{2\pi T'_c} + \frac{3}{2} + \frac{\alpha}{2\pi T'_c} \right) - \psi \left( \frac{1}{2} + \frac{\alpha}{2\pi T'_c} \right) \\ &\approx \ln \left( \frac{\theta_D}{2\pi T'_c} \right) - \psi \left( \frac{1}{2} + \frac{\alpha}{2\pi T'_c} \right), \end{aligned} \quad (2.82)$$

となる。この式を (2.45) を用いて  $[N(0)V]^{-1}$  を消すと

$$\ln \left( \frac{T'_c}{T_c} \right) = \psi \left( \frac{1}{2} \right) - \psi \left( \frac{1}{2} + \frac{\alpha}{2\pi T'_c} \right), \quad (2.83)$$

が得られる。これは Abrikosov-Gor'kov の式と呼ばれ、不純物によって転移温度が下がる結果が得られる。(2.83) から、不純物臨界濃度を計算する。 $\beta = \frac{\alpha}{2\pi T'_c}$  として、臨界濃度付

近で  $T'_c \approx 0$  なので  $\beta \gg 1$  である。 $\beta \gg 1$  として、Digamma 関数の取り扱いから (2.83) を展開し、

$$\ln \left( \frac{T_c}{T'_c} \right) = \ln(4e^\gamma \beta) + \frac{1}{24\beta^2}. \quad (2.84)$$

となる。 $T'_c = 0$  において、 $\beta$  は十分大きくなるので、右辺 2 項目を消すと

$$\ln \left( \frac{T_c}{T'_c} \right) = \ln(4e^\gamma \beta), \quad (2.85)$$

と近似することができる。 $\beta = \frac{1}{4e^\gamma}$  の場合、右辺が 0 となり、 $T'_c = 0$  を意味するから、このときが臨界濃度となる。この臨界密度である  $c$  を  $c_c$  と定義する。 $c_c$  は

$$c_c = \frac{\pi^2 N(0) T_c}{2e^\gamma}, \quad (2.86)$$

となる。

## 2.3 核磁気緩和率

外部磁場  $H_0$  の中にある核スピンの高周波磁場  $H_1$  を印加し、共鳴遷移を起こすと、 $H_0$  方向の熱平衡核スピン磁化は減少する。 $H_1$  をオフにすると核磁化は元の熱平衡状態に戻る。これに要する時間が核磁気緩和時間  $T_1$  である。核磁気緩和率  $(T_1)^{-1}$  を求めるために、外部からの摂動を受け散乱する過程を考える。一般に摂動ハミルトニアン  $\mathcal{H}_1$  を次のように表現する。

$$\mathcal{H}_1 = \sum B_{k'\sigma',k\sigma} c_{k'\sigma'}^\dagger c_{k\sigma}. \quad (2.87)$$

これは波数  $k$ , スピン  $\sigma$  を持つ電子が  $k'\sigma'$  へと散乱されることを表している。また、 $B_{k'\sigma',k\sigma}$  は  $k\sigma \rightarrow k'\sigma'$  への行列要素である。核磁気緩和率はスピンの反転を伴う散乱であるので、 $\sigma \neq \sigma'$  である。以下のようなボゴリューボフ変換を定義する。

$$\alpha_k = u_k c_{k\uparrow} - v_k c_{-k\downarrow}^\dagger, \quad (2.88)$$

$$\beta_k = v_k c_{k\uparrow}^\dagger + u_k c_{-k\downarrow}. \quad (2.89)$$

逆変換は

$$c_{k\uparrow} = u_k \alpha_k + v_k \beta_k^\dagger, \quad (2.90)$$

$$c_{-k\downarrow}^\dagger = -v_k^* \alpha_k + u_k^* \beta_k^\dagger, \quad (2.91)$$

となる。 $u_k, v_k$  は以下のような関係が成立する。

$$|u_k|^2 + |v_k|^2 = 1, \quad (2.92)$$

$$|u_k|^2 = \frac{E_k + \xi_k}{2E_k}, \quad (2.93)$$

$$|v_k|^2 = \frac{E_k - \xi_k}{2E_k}, \quad (2.94)$$

$$u_k v_k = \frac{\Delta}{2E_k}. \quad (2.95)$$

スピン反転を伴うために、 $(k' \uparrow, -k \downarrow)$  と  $(k \uparrow, -k' \downarrow)$  の散乱は独立でなくなる散乱をボゴリューボフ変換を用いて表すと

$$B_{k'\sigma',k\sigma}(c_{k'\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow} \pm c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k'\downarrow}) = B_{kk'}[(u'u^* \pm v'v^*)\alpha_{k'}^\dagger \beta_k + (-vv'^* \mp uu'^*)\beta_{k'}\alpha_k^\dagger + (-u'v \pm uv')\alpha_{k'}^\dagger \alpha_k^\dagger + (u^*v'^* \mp u'^*v^*)\beta_{k'}\beta_k], \quad (2.96)$$

となる。ここで

$$|u'u^* \pm v'v^*|^2 = \frac{1 \pm (\frac{\Delta^2}{EE'})}{2} \quad (2.97)$$

$$|u'v \mp uv'|^2 = \frac{1 \mp (\frac{\Delta^2}{EE'})}{2} \quad (2.98)$$

の関係が成立し、コヒーレンス因子  $F(\Delta, E, E')$  を以下のように定義する。

$$F(\Delta, E, E') = \frac{1 \pm (\frac{\Delta^2}{EE'})}{2} \quad (2.99)$$

このコヒーレンス因子を用いて、物理量  $A$  についてのフェルミの黄金律は次のように表現される。

$$A_s = |B|^2 \int_0^\infty dE F(\Delta, E, E + \omega) N(E) N(E + \omega) (f(E) - f(E + \omega)). \quad (2.100)$$

ここで  $B$  の  $k, k'$  の依存性を無視した。 $N(E)$  は超伝導状態の状態密度、 $f(E)$  はフェルミ分布関数である。 $|\Delta| \rightarrow 0$  の正常状態を  $A_n$  とすると

$$\frac{A_s}{A_n} = 2 \int_0^\infty dE F(\Delta, E, E + \omega) \frac{N(E)}{N(0)} \frac{N(E + \omega)}{N(0)} \frac{f(E) - f(E + \omega)}{\omega}, \quad (2.101)$$

が得られる。核磁気緩和率は関与する  $\omega$  は小さいため、 $\omega \rightarrow 0$  とする。コヒーレンス因子の正号をとり、 $R_s = (T_{1s})^{-1}$ ,  $R_n = (T_{1n})^{-1}$  をそれぞれ超伝導状態とノーマル状態の核磁気緩和率として

$$\frac{R_s(T)}{R_n(T_c)} = 2 \int_0^\infty dE \left(1 + \frac{\Delta^2}{E^2}\right) \left(\frac{N(E)}{N(0)}\right)^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right), \quad (2.102)$$

が得られる。ここまでギャップ関数の  $k$  依存性を無視してきたが、ギャップ関数はフェルミ面上で一定ではない場合には

$$\frac{R_s(T)}{R_n(T_c)} = 2 \int_0^\infty dz \left(-\frac{\partial f}{\partial z}\right) [(\text{Im}g_0)^2 + (\text{Im}g_1)^2], \quad (2.103)$$

と与えられる。ただし、積分変数を  $E \rightarrow z$  に変えた。 $\frac{R_s(T)}{R_n(T_c)}$  は  $T = T_c$  での  $\Delta$  の出現とともにより大きくなるため、 $T_c$  直下にピークが現れる。また、銅酸化物のモデルフェルミ面で、 $d$ 波ギャップの場合、状態密度は低温で  $N(z) \propto z$  であるため、 $z = Tx$  と変数変換をすると

$$\frac{R_s(T)}{R_n(T_c)} \propto T^3 \int_0^\infty dx x^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial x}\right), \quad (2.104)$$

となる。ここで  $f(x) = \frac{1}{e^x + 1}$  である。銅酸化物のモデルフェルミ面で  $d$ 波ギャップの場合、低温の核磁気緩和率は  $T^3$  に比例することがわかる。

## 2.4 超伝導電子密度

超伝導電子密度を求めるために、ベクトルポテンシャル  $A(\mathbf{x}, t)$  によって指定される磁場から誘起される電流を計算する。以降の計算は London ゲージで実行する。London ゲージは次のようにとる。

$$\operatorname{div} \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = 0. \quad (2.105)$$

フーリエ変換すると、

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{q}, \omega) = 0, \quad (2.106)$$

となる。ベクトルポテンシャルを縦成分  $A^l$  と横成分  $A^t$  に分けると

$$A^l(\mathbf{q}, \omega) = \mathbf{q}[\mathbf{q} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{q}, \omega)], \quad (2.107)$$

$$A^t(\mathbf{q}, \omega) = \mathbf{A}(\mathbf{q}, \omega) - \mathbf{q}[\mathbf{q} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{q}, \omega)]. \quad (2.108)$$

縦成分と横成分の定義から

$$\mathbf{q} \times \mathbf{A}^l(\mathbf{q}, \omega) = 0, \quad (2.109)$$

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{A}^t(\mathbf{q}, \omega) = 0, \quad (2.110)$$

である。

ベクトルポテンシャルとスカラーポテンシャルに対するゲージ変換は以下のようにになる。

$$\mathbf{A}(\mathbf{q}, \omega) \rightarrow \mathbf{A}(\mathbf{q}, \omega) + i\mathbf{q}\Lambda(\mathbf{q}, \omega), \quad (2.111)$$

$$\psi(\mathbf{q}, \omega) \rightarrow \psi(\mathbf{q}, \omega) + i\omega\Lambda(\mathbf{q}, \omega). \quad (2.112)$$

$\Lambda$  は任意のスカラー関数である。 $\mathbf{q} \cdot \mathbf{A}^t(\mathbf{q}, \omega) = 0$  であるのでゲージ変換は  $A^t$  にのみ影響を与える。ベクトルポテンシャルを考慮し、全ハミルトニアンは以下のように表せる。

$$H_t = H + H_A. \quad (2.113)$$

それぞれ、 $H$  は外場がないときのハミルトニアンであり、 $H_A$  は摂動項である。

$$H = \int d^3x \psi^\dagger(\mathbf{x}) \left( -\frac{\nabla^2}{2m} \right) \psi(\mathbf{x}) - \frac{g}{2} \int d^3x \psi_\alpha^\dagger(\mathbf{x}) \psi_\beta^\dagger(\mathbf{x}) \psi_\alpha(\mathbf{x}) \psi_\beta(\mathbf{x}), \quad (2.114)$$

$$\begin{aligned} H_A = & \int d^3x \left\{ \frac{e}{2mi} [\psi_\alpha^\dagger(\mathbf{x}) \nabla \psi_\alpha(\mathbf{x}) - (\nabla \psi_\alpha^\dagger(\mathbf{x})) \psi_\alpha(\mathbf{x})] \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}) \right. \\ & \left. + \frac{e^2}{2m} |\mathbf{A}(\mathbf{x})|^2 \psi_\alpha^\dagger(\mathbf{x}) \psi_\alpha(\mathbf{x}) \right\}. \end{aligned} \quad (2.115)$$

ここで  $g$  は有効相互作用、 $\psi$  は電子の消滅演算子である。 $K = H - \mu N$  を用いて、ハイゼンベルグ表示の定義をした。

$$O_K(\mathbf{x}t) = e^{iKt}O(\mathbf{x})e^{-iKt}. \quad (2.116)$$

任意の演算子  $O(\mathbf{x}, t)$  に対して、ベクトルポテンシャルが存在するときの集団平均は以下のように表せる。

$$\langle O(\mathbf{x}, t) \rangle_A = \langle O_H(\mathbf{x}, t) \rangle - i \int_{-\infty}^t dt' \langle [O_H(\mathbf{x}, t), H_A(t')] \rangle. \quad (2.117)$$

括弧は相互作用のある集団についての平均を表す。全電流  $\mathbf{J}$  をこれに適用する。この演算子は

$$\mathbf{J} = -\frac{1}{2}e[\psi_{\alpha}^{\dagger}\mathbf{v}\psi_{\alpha} + (\mathbf{v}\psi_{\alpha})^{\dagger}\psi_{\alpha}], \quad (2.118)$$

となる。ここで  $\mathbf{v} = \frac{1}{m}(-i\nabla + e\mathbf{A})$  である。代入すると

$$\mathbf{J} = -\frac{e}{2mi}[\psi_{\alpha}^{\dagger}\nabla\psi_{\alpha} - (\nabla\psi_{\alpha}^{\dagger})\psi_{\alpha}] - \frac{e^2}{m}\mathbf{A}\psi_{\alpha}^{\dagger}\psi_{\alpha}, \quad (2.119)$$

となる。これの平均を取ると

$$\langle \mathbf{J}(\mathbf{x}, t) \rangle_A = \langle \mathbf{J}_K(\mathbf{x}, t) \rangle - i \int_{-\infty}^t dt' \langle [\mathbf{J}_K(\mathbf{x}, t), H_A(t')] \rangle, \quad (2.120)$$

となる。この式を  $A$  の 1 次まで展開して得られる式が

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{J}(\mathbf{x}, t) \rangle_A &= -\frac{e^2 A(\mathbf{x}, t)}{m} \langle \psi_{K\alpha}^{\dagger}(\mathbf{x}, t) \psi_{K\alpha}(\mathbf{x}, t) \rangle \\ &\quad + i \int_{-\infty}^t dt' \int d^3x' [\mathbf{J}_K^0(\mathbf{x}, t), \mathbf{J}_K^0(\mathbf{x}', t') \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}', t')], \end{aligned} \quad (2.121)$$

である。ただし

$$\mathbf{J}_K^0(\mathbf{x}t) = -\frac{e}{2mi} \{ \psi_{K\alpha}^{\dagger}(\mathbf{x}, t) \nabla \psi_{K\alpha}(\mathbf{x}, t) - [\nabla \psi_{K\alpha}^{\dagger}(\mathbf{x}, t) \psi_{K\alpha}(\mathbf{x}, t)] \}, \quad (2.122)$$

である。これは  $A = 0$  の電流演算子と等しい。この超電流の関係式を一つの積分でまとめると

$$J_K(\mathbf{x}, t) = -\frac{c}{4\pi} \int d^3x' dt' K_{kl} A_l(\mathbf{x}', t'), \quad (2.123)$$

となり、積分核  $K$  は

$$K_{kl}(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}', t') = \frac{4\pi e^2}{m} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t') \delta_{kl} \langle n_K(\mathbf{x}, t) \rangle A_l(\mathbf{x}', t') + 4\pi P_{kl}^R(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}', t'), \quad (2.124)$$



となる。ここで

$$P_{kl}^R(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}', t') = -i\langle [J_{Kk}^0(\mathbf{x}, t), J_{Kl}^0(\mathbf{x}', t')] \rangle \theta(t - t'), \quad (2.125)$$

である。関数  $\theta(t - t')$  は  $t - t' > 0$  で 1、その他の領域では 0 となる階段関数である。これは積分の範囲が  $t$  までなのでそれ以上をカットするために含まれてる。

さて、実時間の関数は、実際の計算には不便なので、代わりに以下のような温度関数

$$\mathcal{P}_{kl}(\mathbf{x}, \tau, \mathbf{x}', \tau') = -\langle T_\tau [J_{Kk}^0(\mathbf{x}, \tau), J_{Kl}^0(\mathbf{x}', \tau')] \rangle, \quad (2.126)$$

を導入する。ここでハイゼンベルグ表示

$$O_K(\mathbf{x}\tau) = e^{K\tau} O(\mathbf{x}) e^{-K\tau}, \quad (2.127)$$

である。 $T_\tau$  は時間順序積を表し、 $\tau$  が小さい順に並べる演算子である。温度グリーン関数と遅延グリーン関数の関係を見るために Lehmann 表示を用いる。

$$P_{kl}^R(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{\rho_{kl}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega)}{\omega - \omega' + i\delta}, \quad (2.128)$$

$$\mathcal{P}_{kl}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \nu_n) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{\rho_{kl}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega)}{i\nu_n - \omega'}, \quad (2.129)$$

ここで  $\rho_{kl}$  はスペクトル関数、 $\nu_n = \frac{2\pi}{\beta}$  である。

温度グリーン関数  $\mathcal{P}_{kl}$  に電流演算子を代入すると

$$\mathcal{P}_{kl}(1, 1') = -\left(\frac{e}{2mi}\right)^2 \{(\nabla_1 - \nabla_2)_k (\nabla_{1'} - \nabla_{2'})_l \langle T_\tau [\psi_{K\alpha}^\dagger(2) \psi_{K\alpha}(1) \psi_{K\beta}^\dagger(2') \psi_{K\beta}(1')] \rangle\}_{1=2, 1'=2'}, \quad (2.130)$$

となる。引数 1 は変数の組  $(x_1, \tau_1)$  に対する略記号である。演算子  $\nabla$  は対応する数字にのみ作用し、また引数  $(1, 2), (1', 2')$  はそれぞれ  $(\mathbf{x}, \tau), (\mathbf{x}', \tau')$  と対応している。この関数の  $\langle T_\tau [\psi_{K\alpha}^\dagger(2) \psi_{K\alpha}(1) \psi_{K\beta}^\dagger(2') \psi_{K\beta}(1')] \rangle$  部分を計算する。4つの演算子の積の平均は  $\langle ABCD \rangle \rightarrow \langle AB \rangle \langle CD \rangle + \langle AC \rangle \langle BD \rangle + \dots$  のように可能な 2つの演算子の積の平均の組み合わせで表せる。また、グリーン関数  $\mathcal{G}$  と異常グリーン関数  $\mathcal{F}$  を以下のように定義する。

$$\mathcal{G}(12) = \langle T_\tau \psi_K^\dagger(1) \psi_K(2) \rangle, \quad (2.131)$$

$$\mathcal{F}(12) = \langle T_\tau \psi_K(1) \psi_K(2) \rangle. \quad (2.132)$$

これらを用いて、 $\alpha, \beta$  の組み合わせの数を考慮し演算子の積を書き換えると

$$\langle T_\tau [\psi_{K\alpha}^\dagger(2) \psi_{K\alpha}(1) \psi_{K\beta}^\dagger(2') \psi_{K\beta}(1')] \rangle \rightarrow 4\mathcal{G}(12)\mathcal{G}(1'2') - 2\mathcal{G}(12')\mathcal{G}(1'2) + \mathcal{F}(11')\mathcal{F}(2'2), \quad (2.133)$$

となる。これを元の温度グリーン関数に代入すると

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{kl}(1, 1') = & -\left(\frac{e}{2mi}\right)^2 \{(\nabla_1 - \nabla_2)_k (\nabla_{1'} - \nabla_{2'})_l \\ & \times [4\mathcal{G}(12)\mathcal{G}(1'2') - 2\mathcal{G}(12')\mathcal{G}(1'2) + 2\mathcal{F}(11')\mathcal{F}(2'2)]\}_{1=2, 1'=2'}, \end{aligned} \quad (2.134)$$

となる。この温度グリーン関数  $\mathcal{P}_{kl}(\mathbf{x}, \tau, \mathbf{x}', \tau') = \mathcal{P}_{kl}(\mathbf{x} - \mathbf{x}', \tau - \tau')$  のフーリエ変換を  $\mathbf{x}, \tau$  それぞれに対して行くと

$$\mathcal{P}_{kl}(\mathbf{x} - \mathbf{x}', \tau - \tau') = (2\pi)^{-3} \int d^3q e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}')} (\beta)^{-1} \sum_n e^{-i\nu(\tau - \tau')} \mathcal{P}_{kl}(\mathbf{q}, \nu_n), \quad (2.135)$$

となる。フーリエ係数  $\mathcal{P}_{kl}(\mathbf{q}, \nu_n)$  を計算する。第一項目の  $\mathcal{G}(12)\mathcal{G}(1'2')$  を含む項は電流  $\langle j_k^0(x) \rangle \langle j_l^0(x) \rangle$  は電流が  $\nabla \times H$  の形であり、 $\nabla$  を作用させることで 0 となるので、2 項目、3 項目が残る。

$$\mathcal{P}_{kl}(\mathbf{q}, \nu_n) = \left( \frac{e}{2m} \right)^2 \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \frac{1}{\beta} \sum_{\omega} (2\mathbf{p} + \mathbf{q})_k (2\mathbf{p} + \mathbf{q})_l \quad (2.136)$$

$$\times [\mathcal{G}(\mathbf{p} + \mathbf{q}, \omega + \nu_n) \mathcal{G}(\mathbf{p}, \omega) + \mathcal{F}(\mathbf{p} + \mathbf{q}, \omega + \nu_n) \mathcal{F}(\mathbf{p}, \omega)]. \quad (2.137)$$

グリーン関数の表記を用いて、書き換える。

$$\mathcal{G}(\mathbf{k}, \omega_n) = \frac{u_k^2}{i\omega_n - E_k} + \frac{v_k^2}{i\omega_n + E_k}, \quad (2.138)$$

$$\mathcal{F}(\mathbf{k}, \omega_n) = -u_k v_k \left[ \frac{1}{i\omega_n - E_k} - \frac{1}{i\omega_n + E_k} \right]. \quad (2.139)$$

これらを代入して計算をすると、

$$\begin{aligned} \sum_{\omega} \mathcal{G}(\mathbf{p} + \mathbf{q}, \omega + \nu_n) \mathcal{G}(\mathbf{p}, \omega) = \\ \sum \left( \frac{u_k^2}{i(\omega + \nu_n) - E_+} + \frac{v_k^2}{i(\omega + \nu_n) + E_+/\hbar} \right) \left( \frac{u_k^2}{i\omega - E_+} + \frac{v_k^2}{i\omega + E_+} \right), \end{aligned} \quad (2.140)$$

となる。次の項を取り出して計算してみる

$$\sum u_+^2 u_-^2 \left( \frac{1}{i(\omega + \nu_n) - E_+} \frac{1}{i\omega - E_-} \right). \quad (2.141)$$

部分分数分解をすると

$$\sum \frac{u_+^2 u_-^2}{i\nu - E_+ - E_-} \left( \frac{1}{i\omega_n - E_-} - \frac{1}{i(\omega_n + \nu_n) - E_+} \right), \quad (2.142)$$

となり、振動数の和を計算するときに

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_n \frac{e^{i\omega_n \eta}}{i\omega_n - x} = \frac{\beta}{e^{\beta x} + 1} = \beta f(x), \quad (2.143)$$

を用いることで

$$-\frac{u_+^2 u_-^2}{i\nu + (E_- E_+)} \beta (f(E_+) - f(E_-)), \quad (2.144)$$

となる。このようにして計算をしていくと

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_{kl} = & \left(\frac{e}{m}\right)^2 \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} p_k p_l \{ (u_+ u_- + v_+ v_-)^2 [f(E_+) - f(E_-)] \\ & \times \left[ \frac{1}{i\nu - E_- E_+} - \frac{1}{i\nu + E_- E_+} \right] \\ & + (u_+ v_- - v_+ u_-)^2 [1 - f(E_+) - f(E_-)] \\ & \times \left[ \frac{1}{i\nu_n - (E_+ + E_-)} - \frac{1}{i\nu_n + (E_+ + E_-)} \right] \}.\end{aligned}\quad (2.145)$$

が得られる。ただし、 $\mathbf{p}_\pm = \mathbf{p} \pm \frac{\mathbf{q}}{2}$  で置き換えた。添え字  $\pm$  は  $\mathbf{p} \pm \frac{\mathbf{q}}{2}$  を表す。遅延グリーン関数と温度グリーン関数の関係は  $i\nu_n \rightarrow \omega + i\delta$  ( $\delta = 0^+$ ) によって得られる。これにより積分核のフーリエ変換が得られる。

$$\begin{aligned}K_{kl}(\mathbf{q}, \omega) = & \frac{4\pi n e^2}{m} \delta_{kl} + 4\pi \left(\frac{e}{m}\right)^2 \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} p_k p_l \{ \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\xi_+ \xi_- + \Delta^2}{E_+ E_-} \right) \\ & \times [f(E_+) - f(E_-)] \left[ \frac{1}{\omega + i\delta - (E_- - E_+)} - \frac{1}{\omega + i\delta + (E_- - E_+)} \right] \\ & + \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\xi_+ \xi_- + \Delta^2}{E_+ E_-} \right) [1 - f(E_+) - f(E_-)] \\ & \times \left[ \frac{1}{\omega + i\delta - (E_- + E_+)} - \frac{1}{\omega + i\delta + (E_- + E_+)} \right] \}.\end{aligned}\quad (2.146)$$

$\omega = 0$  の静的な場合のみを考える。誘起される超伝導電流を計算する。

$$\begin{aligned}\mathbf{j}(\mathbf{q}) = & -\frac{n e^2}{m} \mathbf{A}(\mathbf{q}) - \frac{1}{c} \left(\frac{e}{m}\right)^2 \sum_p \mathbf{p} [\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{q})] \\ & \times \left[ \left( 1 + \frac{\xi_+ \xi_- + \Delta^2}{E_+ E_-} \right) \frac{f(E_+) - f(E_-)}{E_+ - E_-} - \left( 1 - \frac{\xi_+ \xi_- + \Delta^2}{E_+ E_-} \right) \frac{1 - f(E_+) - f(E_-)}{E_+ + E_-} \right]\end{aligned}\quad (2.147)$$

$q$  が小さい極限で

$$2 \frac{f(E_+) - f(E_-)}{E_+ - E_-} \rightarrow 2 \frac{\partial f(E_p)}{\partial E_p}, \quad (2.148)$$

となる。これを代入すると

$$\mathbf{j}(\mathbf{q}) = -\frac{n e^2}{m} \mathbf{A}(\mathbf{q}) - \frac{2}{c} \left(\frac{e}{m}\right)^2 \sum_p \mathbf{p} [\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{q})] \frac{\partial f(E_p)}{\partial E_p}, \quad (2.149)$$

となる。超伝導電子密度  $n_s$  を定義する。

$$\mathbf{j}(\mathbf{q}) = -\mathbf{A}(\mathbf{q}) \frac{n_s(T) e^2}{m}. \quad (2.150)$$

超伝導電子密度は

$$\frac{n_s(T)}{n} \mathbf{A}(\mathbf{q}) = \mathbf{A}(\mathbf{q}) + \frac{2}{mn} \sum_p \mathbf{p} [\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{q})] \frac{\partial f(E_p)}{\partial E_p}, \quad (2.151)$$

のように表せる。この式を計算しやすいようにもう少し書き換える。超伝導電子密度は

$$\frac{n_s(T)}{n} = 1 + \frac{2}{N(0)} \sum_k \frac{\partial f(E_k)}{\partial E_k}, \quad (2.152)$$

となる。和を積分にすると

$$\frac{n_s(T)}{n} = 1 + 2 \int dE \frac{N(E)}{N(0)} \frac{\partial f(E)}{\partial E}. \quad (2.153)$$

このようにして、不純物があるときにも使える超伝導電子密度の表式が得られた。

### 3 計算結果

#### 3.1 状態密度

##### 3.1.1 $d$ 波の場合

まずは  $d$ 波のギャップを考える。図9のようなフェルミ面とギャップを仮定する。ここでは簡単のため、フェルミ面上でのギャップは一定とするが、隣同士のフェルミ面上のギャップの符号は異なるという特徴は考慮される。なお、フェルミ面を計算のため、簡単な半円にした。もともとの形状とは異なるが、問題となるのはフェルミ面上のノードの有無、ギャップ関数の位相であるため、定性的には問題はないと考える。

さて、このフェルミ面における平均値、 $\langle \cdots \rangle_{\text{FS}}$  を計算すると、 $g_0, g_1$  は

$$g_0 = - \left\langle \frac{\tilde{z}}{\sqrt{\tilde{\Delta}_k^2 - \tilde{z}^2}} \right\rangle_{\text{FS}}, \quad (3.1)$$

$$g_1 = - \left\langle \frac{\tilde{\Delta}_k}{\sqrt{\tilde{\Delta}_k^2 - \tilde{z}^2}} \right\rangle_{\text{FS}}. \quad (3.2)$$

今、ギャップ関数の大きさはフェルミ面上では一定なので、 $\Delta_k = \pm\Delta (\Delta > 0)$  とすると (符号は図9 参照)

$$g_0 = - \frac{\tilde{z}}{\sqrt{\Delta^2 - \tilde{z}^2}}, \quad (3.3)$$

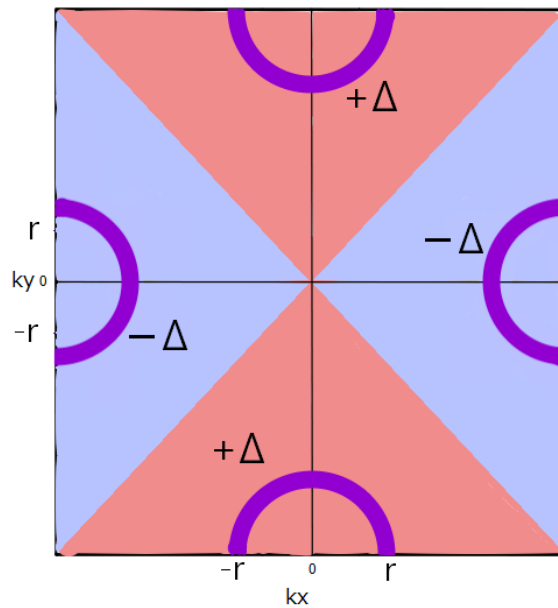


図 9: 紫の線がフェルミ面、赤が正、青が負のギャップ。フェルミ面上でギャップは一定値とした。

となる。フェルミ面上でギャップ関数の符号が反転するので、その平均を取ると 0 となる。

$$g_1 = 0. \quad (3.4)$$

$z, \tilde{z}, \alpha$  を  $\Delta$  でスケールして

$$\omega = \frac{z}{\Delta}, \tilde{\omega} = \frac{\tilde{z}}{\Delta}, \xi = \frac{\alpha}{\Delta}, \quad (3.5)$$

とすると、状態密度は

$$\frac{N(z)}{N(0)} = -\text{Im}g_0 = \text{Im}\frac{\tilde{\omega}}{\sqrt{1-\tilde{\omega}^2}}, \quad (3.6)$$

と表せる。ここで

$$\Sigma_0 = -\alpha \frac{1}{g_0}, \quad (3.7)$$

$$\tilde{\omega} = \omega + \frac{\xi}{g_0}, \quad (3.8)$$

である。これにより  $\tilde{\omega}$  のセルフコンシステントな方程式が得られ、それを解くことで状態密度が計算できる。

$\tilde{\omega}$  のセルフコンシステントな式は、逐次代入法で数值的に解くことができ、 $\omega$  ごとの状態密度 (DOS) を計算する。状態密度の計算結果は図 10 のように得られた。

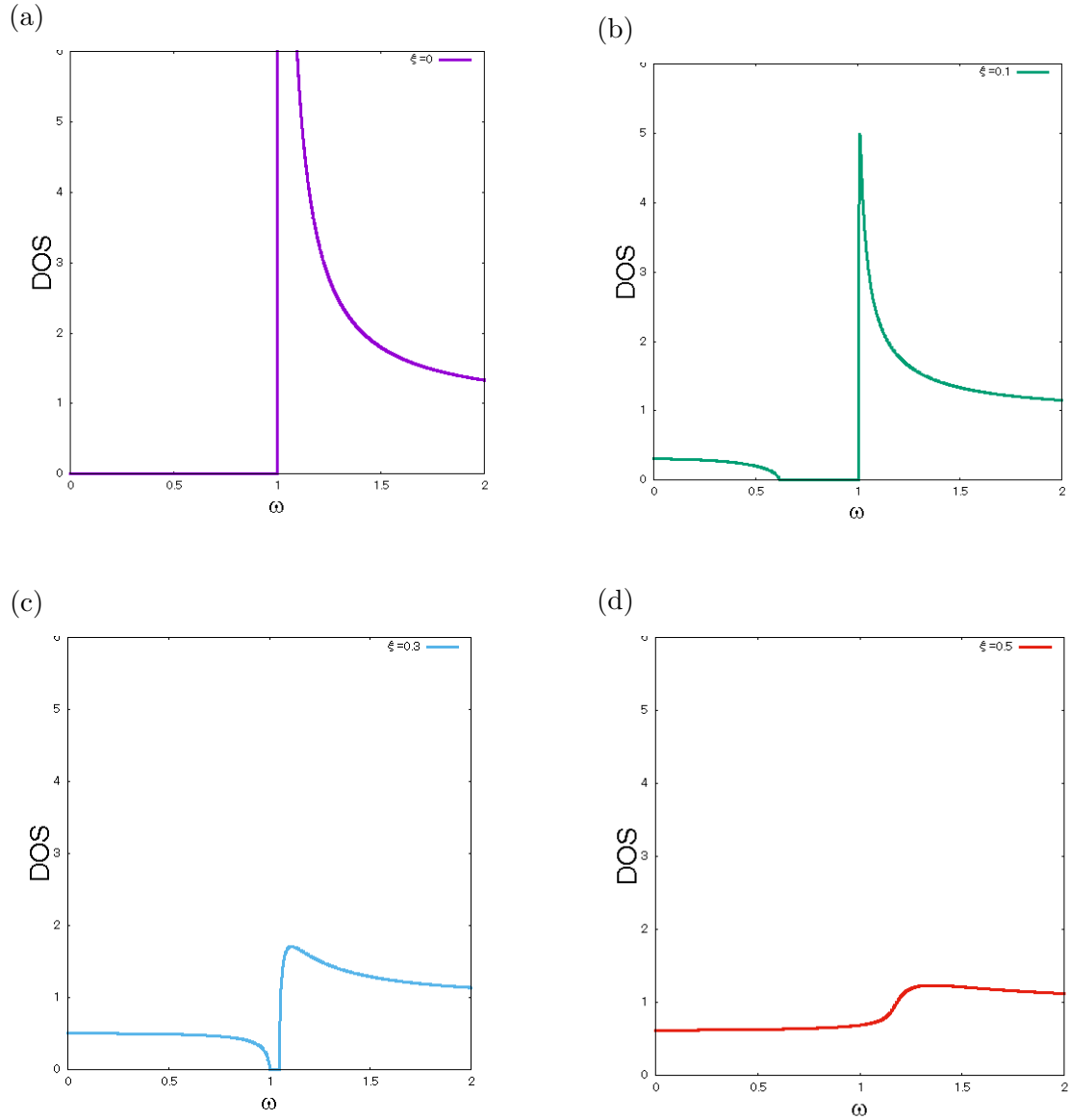


図 10: (a) $\xi = 0$ , (b) $\xi = 0.1$ , (c) $\xi = 0.3$ , (d) $\xi = 0.5$  の場合の状態密度 (DOS)、 $d$  波のギャップを仮定している。DOS は  $N(z)/N(0)$  を表す。

不純物がない場合の状態密度はギャップが開いており、 $s$  波のような状態密度が得られる。これは  $d$  波のギャップを仮定しているが、フェルミ面上でギャップは一定のために、 $s$  波と同様に状態密度のギャップが開くと考えられる。低エネルギー領域に不純物の影響で状態密度が現れるのは、銅酸化物のモデルフェルミ面の場合に、非磁性不純物の効果を受けた  $d$  波ギャップの状態密度のような振る舞いである。また、不純物を加えるほどギャップが小さくなり、DOS=1（一定）の正常状態に近づいていることがわかる。ギャップが閉じている図 10(d) はギャップレス超伝導体になっている。まとめると、ノードがない  $d$



波の状態密度は不純物がない場合は  $s$  波と一致するが、非磁性不純物の効果によって、 $d$  波の非磁性不純物効果のように、低エネルギー領域に状態密度が現れる。これは、非磁性不純物の準位がフェルミ面近傍にあることにより、フェルミ面近傍に状態密度が発生しているためである。非磁性不純物の散乱によって状態密度が乱れるのは、フェルミ面上でギャップにノードが存在することが必要十分条件ではないことに注意する。

状態密度におけるギャップの大きさと不純物濃度の関係については、ある程度、解析的な計算ができる。 $\tilde{\omega}$  についてのセルフコンシステントな方程式を面平均すると

$$\omega = \tilde{\omega}(1 - \xi \frac{1}{\sqrt{1 - \tilde{\omega}^2}}), \quad (3.9)$$

である。これを  $g_0$  についての式に直す。 $\tilde{\omega}^2 = \frac{g_0^2}{1+g_0^2}$  であるから、これを代入すると

$$g_0^4(\omega^2 - 1) + 2\xi\omega g_0^3 + (\omega^2 + \xi^2)g_0^2 + 2\xi\omega g_0 + \xi^2 = 0, \quad (3.10)$$

のように変形される。この式の左辺を  $f(g_0)$  と定義すると、状態密度は  $\text{Im}g_0$  で与えられるので、 $f(g_0) = 0$  が実数解のみを持つ場合、状態密度  $\text{Im}g_0$  は 0 となり、ギャップが生まれることになる。式を整理すると

$$f(g_0) = g_0^4 + Bg_0^3 + Cg_0^2 + Dg_0 + E, \quad (3.11)$$

$$B = \frac{2\xi\omega}{\omega^2 - 1}, \quad (3.12)$$

$$C = \frac{\omega^2 + \xi^2}{\omega^2 - 1}, \quad (3.13)$$

$$D = \frac{2\xi\omega}{\omega^2 - 1}, \quad (3.14)$$

$$E = \frac{\xi^2}{\omega^2 - 1}, \quad (3.15)$$

となる。 $u = g_0 + \frac{B}{4}$  で定義される新しい変数  $u$  を用いて 3 次の項を消すと、 $f(g_0) = 0$  は

$$u^4 = -\alpha u^2 - \beta u - \gamma, \quad (3.16)$$

$$\alpha = -\frac{3}{8}B^2 + C, \quad (3.17)$$

$$\beta = \frac{B^3}{8} - \frac{BC}{2} + D, \quad (3.18)$$

$$\gamma = -\frac{3B^4}{256} + \frac{B^2C}{16} - \frac{BD}{4A^2} + E, \quad (3.19)$$

となる。任意の実数を  $\lambda$  として、(3.16) の式の両辺に  $\lambda u^2 + \frac{\lambda^2}{4}$  を加えると

$$u^4 + \lambda u^2 + \frac{\lambda^2}{4} = \lambda u^2 - \alpha u^2 - \beta u + \frac{\lambda^2}{4} - \gamma, \quad (3.20)$$

となる。整理すると

$$(u^2 + \frac{\lambda}{2})^2 = (\lambda - \alpha)u^2 + \beta u + \frac{\lambda^2}{4} - \gamma, \quad (3.21)$$

となる。右辺の  $u$  についての2次方程式の判別式が0となる  $\lambda$  を  $\lambda_0$  とすると、 $\lambda_0$  は

$$\beta^2 - 4(\lambda_0 - \alpha)\left(\frac{\lambda_0^2}{4} - \gamma\right) = 0, \quad (3.22)$$

を満たす。 $\lambda_0$  を用いて (3.21) を整理すると

$$\left(u^2 + \frac{\lambda_0}{2}\right)^2 = (\lambda_0 - \alpha)\left(u - \frac{\beta}{2(\lambda_0 - \alpha)}\right)^2. \quad (3.23)$$

この式の両辺の根を取って、 $u$  の二次方程式を解くと

$$u = \frac{1}{2} \left( \pm \sqrt{\lambda_0 - \alpha} \pm \sqrt{(\lambda_0 - \alpha) \mp \left(\frac{\lambda_0}{2} + \frac{\beta}{2\sqrt{\lambda_0 - \alpha}}\right)} \right). \quad (3.24)$$

これより、

$$g_0 = \frac{1}{2} \left( \pm \sqrt{\lambda_0 - \alpha} \pm \sqrt{(\lambda_0 - \alpha) \mp \left(\frac{\lambda_0}{2} + \frac{\beta}{2\sqrt{\lambda_0 - \alpha}}\right)} \right) - \frac{2\xi\omega}{4(\omega^2 - 1)}, \quad (3.25)$$

が得られる。先に述べたように、 $g_0$  が実数解のみである場合、状態密度は0である。根号の内部がすべて正になっている場合に状態密度が0となる。これらを式にすると

$$\begin{aligned} \lambda_0 - \alpha &> 0, \\ \lambda_0 - \alpha + \frac{\lambda_0}{2} + \frac{\beta}{2\sqrt{\lambda_0 - \alpha}} &> 0, \\ \lambda_0 - \alpha - \frac{\lambda_0}{2} - \frac{\beta}{2\sqrt{\lambda_0 - \alpha}} &> 0, \end{aligned} \quad (3.26)$$

この (3.26) の3つを満たす場合に状態密度が0となる。ただし、1番目の式は2, 3番目を満たす場合に必ず条件が成立しているため、2, 3番目の式からギャップの両端を求める。実数解のみにならない境界がギャップの両端であるので、ギャップの大きさを計算することができる。今の場合ギャップの両端  $\omega_1, \omega_2$  は、実数解のみの領域の両端となる。(3.26) を解いて  $\omega_1, \omega_2$  を求めたものが下の図である。 $\omega_1$  と  $\omega_2$  の曲線が一致するところでギャップが閉じることになる。 $\xi$  は  $\xi = \frac{\alpha}{\Delta}$  で定義されるので、正常状態になるのは  $\xi = \infty$  のときである。 $\xi = 0.36$  あたりでギャップが閉じるが、超伝導が壊れるわけではなく、ギャップレスの超伝導体となる。

### 3.1.2 拡張 $s$ 波の場合

次に拡張  $s$  波の場合の状態密度を考える。以下の図のようなモデルを仮定する。 $d$  波の場合と異なり、今回はフェルミ面上のギャップは一定ではない。今の場合、フェルミ面上のギャップ関数は、フェルミ面上の角度  $\theta$  を図 12 のように定義すると

$$\Delta(\theta) = \Delta \cos(2\theta), \quad (3.27)$$

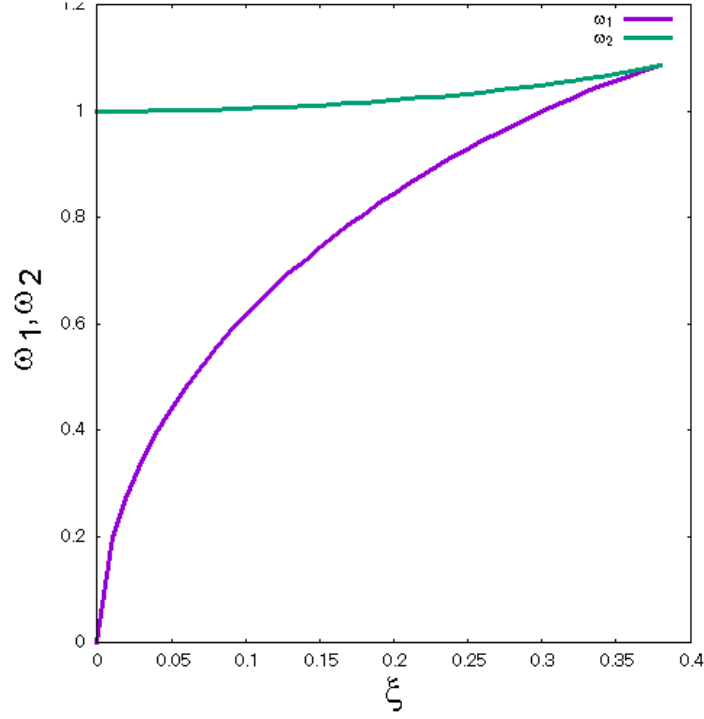


図 11:  $\omega_1$  と  $\omega_2$  を  $\xi$  の関数としてプロットしたもの。紫の線が左側の境界  $\omega_1$ 、緑が右側の境界  $\omega_2$  を表す。

と書くことができる。状態密度の式は  $d$  波の導出と同様に

$$g_0 = - \left\langle \frac{\tilde{z}}{\sqrt{\tilde{\Delta}(\theta)^2 - \tilde{z}^2}} \right\rangle_{\text{FS}}, \quad (3.28)$$

を求めればよい。このモデルのフェルミ面上でのギャップの平均値は 0 となるため

$$g_1 = 0. \quad (3.29)$$

である。ただし、今の簡単なフェルミ面の場合に  $g_1 = 0$  となるのであって、拡張  $s$  波を仮定した場合に必ずしも 0 となるわけではない。以下の成果は今の簡単なフェルミ面によるものである。

さて、 $z, \tilde{z}, \alpha$  を  $\Delta$  でスケールして

$$\omega = \frac{z}{\Delta}, \tilde{\omega} = \frac{\tilde{z}}{\Delta}, \xi = \frac{\alpha}{\Delta}, \quad (3.30)$$

とすると、状態密度は

$$\frac{N(z)}{N(0)} = -\text{Im}g_0 = \text{Im} \left\langle \frac{\tilde{\omega}}{\sqrt{\cos^2(2\theta) - \tilde{\omega}^2}} \right\rangle_{\text{FS}}, \quad (3.31)$$

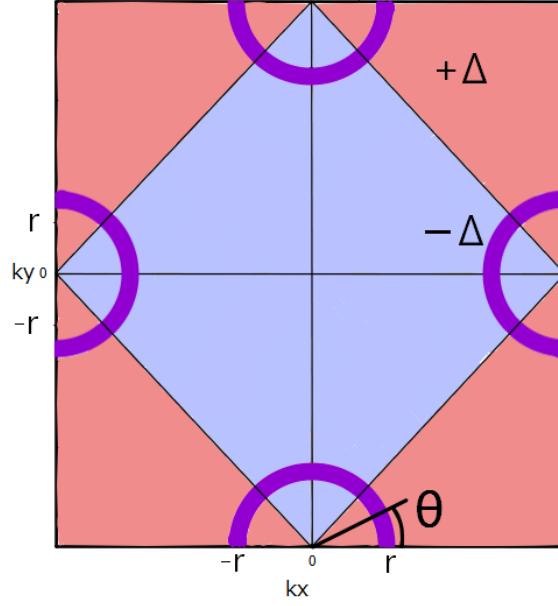


図 12: 紫の線がフェルミ面、赤が正、青が負のギャップ、フェルミ面上のギャップは一定値ではない。

と表せる。 $d$ 波と同様に $\tilde{\omega}$ のセルフコンシステントな方程式を解くことで、状態密度が計算することができる。積分を実行するために、これを $\omega$ の積分に直す。変数変換は

$$\frac{z}{T} = \frac{T_c}{T} \frac{\Delta(0)}{T_c} \frac{\Delta}{\Delta(0)} \omega, \quad (3.32)$$

とする。この時、ギャップ関数の温度依存性は

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} = \tanh \left( 1.74 \sqrt{\frac{T_c}{T} - 1} \right), \quad (3.33)$$

とし、ギャップと転移温度は

$$\frac{2\Delta(0)}{T_c} = 3.52, \quad (3.34)$$

の関係があるとする。拡張 $s$ 波も $d$ 波ギャップと同様に $\tilde{\omega}$ のセルフコンシステントな方程式は、逐次代入法で計算し、 $\omega$ ごとの状態密度 (DOS) を得る。得られた状態密度は図 13 のようになる。

不純物がない場合、銅酸化物のモデルフェルミ面の $d$ 波ギャップを考えた場合の状態密度と一致している。これはノードがフェルミ面上にあることで、銅酸化物のモデルフェルミ面の $d$ 波と似たような状態密度が得られたと考えられる。また、非磁性の不純物を加えていくと、対称性は $s$ 波ではあるが、フェルミ面上にノードの変化があることによって、 $d$ 波のときと同じような影響を受ける。非磁性不純物からの効果は先ほどの $d$ 波の結果と同様であり、状態密度が低エネルギー領域に存在し、不純物を加えていくと正常状態に近づく。今回のような簡単にしたモデルにおいて、状態密度は不純物効果も含めて、銅酸化物のモデルフェルミ面の $d$ 波の場合とよく一致する。

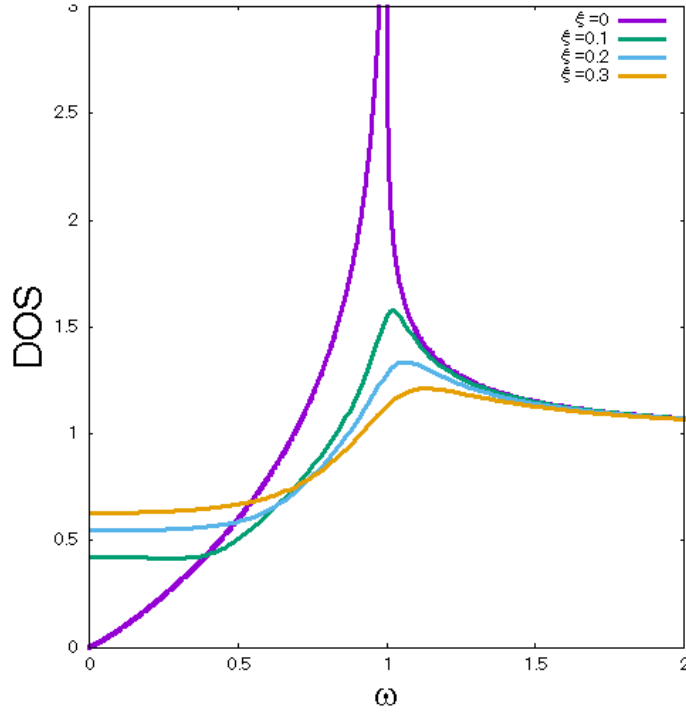


図 13: 不純物毎の状態密度 (DOS) のグラフ。拡張 s 波を仮定している。

## 3.2 核磁気緩和率

核磁気緩和率は (2.103) を用いて計算される。積分範囲が無窮大であるが、被積分関数はある程度で微小となるので、積分範囲の上限を設定することができる。今回の計算では、被積分関数の値が 0.01 を下回った場合に計算を打ち切る。 $g_0, g_1$  については、状態密度のセクションで求めているので、それを用いる。

### 3.2.1 $d$ 波の場合

まず  $d$  波の場合の計算結果を図 14 に示す。不純物がない場合、銅酸化物のモデルフェルミ面での  $d$  波ギャップの場合は核磁気緩和率は低温で  $T^3$  に比例するが、今のフェルミ面では状態密度が  $s$  波のときのような  $e^{-\Delta/T}$  に依存したふるまいをする。そのため、 $T^3$  に比例する結果にはならない。不純物濃度を増やしていくとコヒーレンスピークが小さくなる。これは非磁性不純物を増やしていくごとに、状態密度のピークが小さくなり、コヒーレンスピークも小さくなるためだと考えられる。低温に核磁気緩和率が 0 でない領域が現れるのは、低エネルギー領域にできた状態密度によるものである。また、状態密度は低エネルギー側に島のように現れ、ギャップが開いている。そのため、核磁気緩和率は  $T = 0$  から温度を上げると、いったん減少し、それから増加する非単調な温度依存性が見

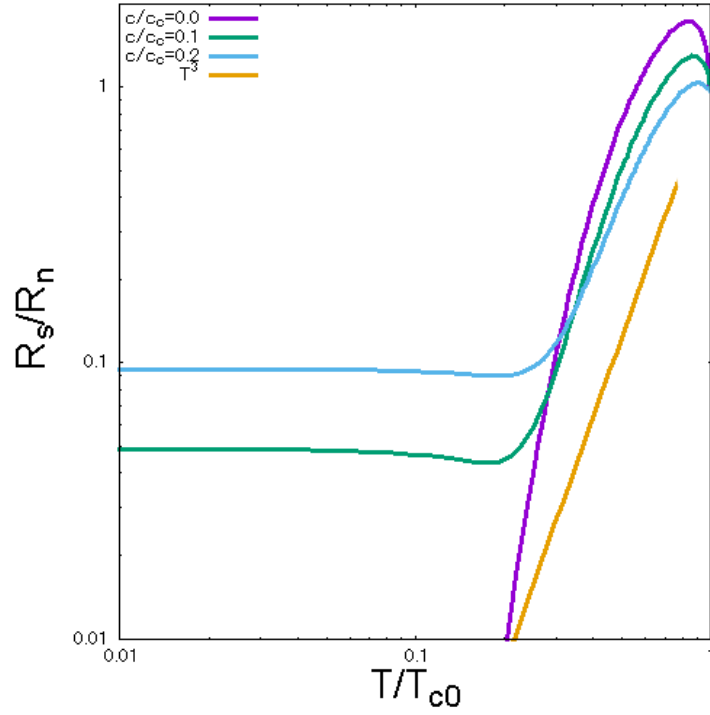


図 14:  $d$ 波ギャップを仮定したときの核磁気緩和率。

られる。

### 3.2.2 拡張 $s$ 波の場合

次に拡張  $s$  波の場合の計算結果を示す。不純物濃度がない場合、状態密度が  $d$  波のときのように低エネルギー領域でエネルギーに比例しているために、核磁気緩和率は低温で  $T^3$  に比例する。これは銅酸化物のモデルフェルミ面の  $d$  波のときと一致する核磁気緩和率の特徴である。しかし、非磁性不純物によって低温に一定の状態密度が現れることにより、正常状態のように、低温で一定となるコリンハ則の振る舞いが見える。また、コヒーレンスピークが非磁性不純物の影響で弱められて、ピークが消えている。先ほどの結果と比べてコヒーレンスピークが小さいのは、 $\omega = 1$  付近における状態密度のピークの大きさの差によるものと考えられる。

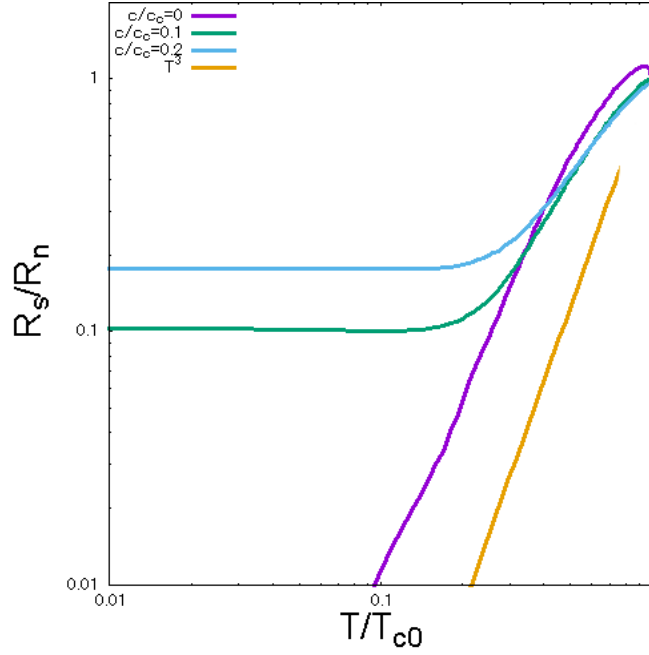


図 15: 拡張  $s$  波ギャップを仮定した核磁気緩和率。対数軸の温度依存性。

### 3.3 超伝導電子密度

超伝導電子密度は (2.153) を用いて数値的に計算される。不純物がない状態密度は  $\omega = 1$  で発散するが、ガウス求積法を用いることで発散点を採用せずに積分をすることが可能である。計算結果の比較のために、まず、銅酸化物のモデルフェルミ面における  $s$  波と  $d$  波ギャップに対する超伝導電子密度の温度依存性を図 16 で示す。超伝導電子密度は低温の温度依存性が重要である。 $s$  波の温度依存性は低温で  $e^{-\frac{\Delta}{T}}$  であり、ほぼ一定である。一方、 $d$  波は低温で  $T$  に比例して減少する。超伝導ギャップの対称性を  $n_s(T)$  の低温の温度依存性に注目して考察する。

#### 3.3.1 $d$ 波の場合

$d$  波のギャップを仮定した超伝導電子密度の計算結果は図 17 のように得られた。不純物を入れていない超伝導電子密度の低温の温度依存性は、 $s$  波と一致しており、ほぼ一定である。ギャップは  $d$  波対称性であるが、フェルミ面上にノードはなく、 $s$  波対称性と一致する結果が得られたと考えられる。

一方、不純物を入れると結果が変わる。不純物を入れたことで転移温度が低下し、超伝導電子密度も全体的に減少している。状態密度の結果と同様に、非磁性不純物の効果は、ノードがなくとも、フェルミ面上のギャップの符号が反転しているために生じている。また、不純物を入れた温度依存性は、一度上昇してから落ち込む。極低温では、低エネルギー



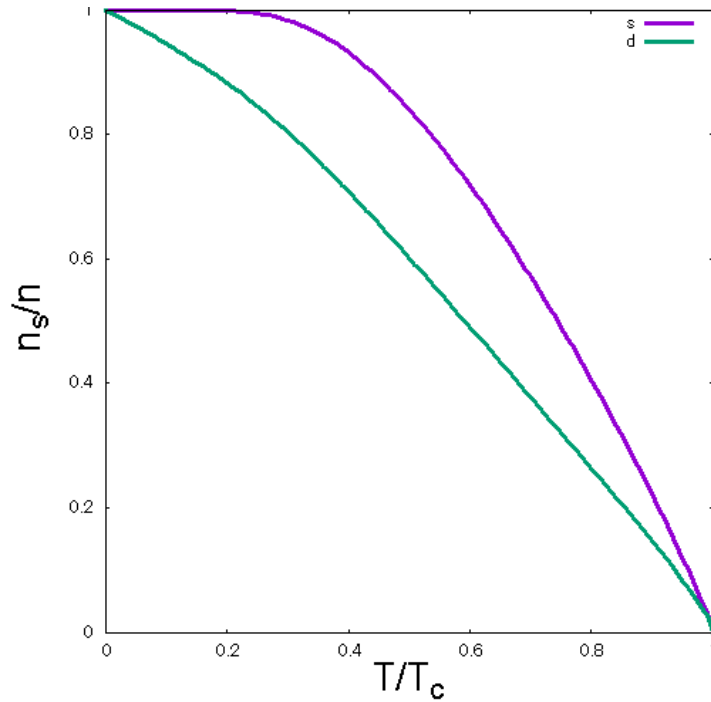


図 16: 銅酸化物のモデルフェルミ面における超伝導電子密度の温度依存性。緑の線が  $s$  波、紫の線が  $d$  波のギャップ。

ギ-の有限な状態密度によって、正常状態に戻るような振る舞いをするので、 $n_s$  は小さくなる。温度が上がると、ギャップが開いているので  $n_s$  は上昇する。

### 3.3.2 拡張 $s$ 波の場合

拡張  $s$  波のギャップを仮定した超伝導電子密度の計算結果を図 18 に示す。不純物を入れていない超伝導電子密度は低温で温度に比例して減少し、おおきなフェルミ面の  $d$  波の場合と一致する結果が得られた。今考えているモデルのフェルミ面上ではノードがあるため、 $d$  波に近い結果になったと考えられる。

不純物を含む場合の計算結果について、不純物濃度の造花と共に転移温度は下がり、超伝導電子密度は全体的に減少している。非磁性不純物の対破壊効果はギャップ関数がフェルミ面上で異なる位相を持つ場合に発生するため、フェルミ面上でノードがある拡張  $s$  波は非磁性不純物の効果を受ける。また、非磁性不純物がある場合の低温での温度依存性を見ると、 $s$  波に近い計算結果が得られた。超伝導電子密度を測定する際、結晶格子の乱れや不純物があると、本来は  $d$  波のような温度依存性であっても、測定結果が  $s$  波のように見える可能性があると考えられる。

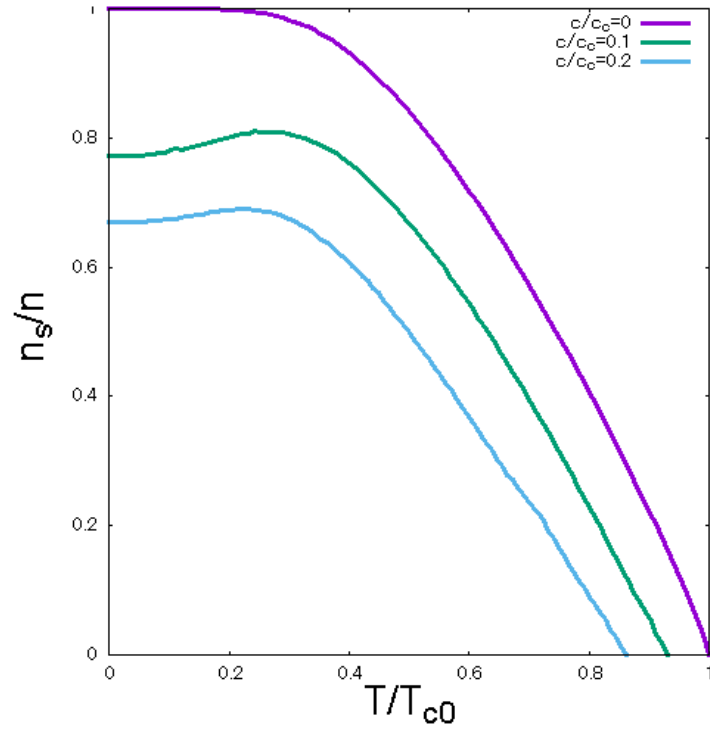


図 17:  $d$ 波ギャップを仮定したときの超伝導電子密度の温度依存性。

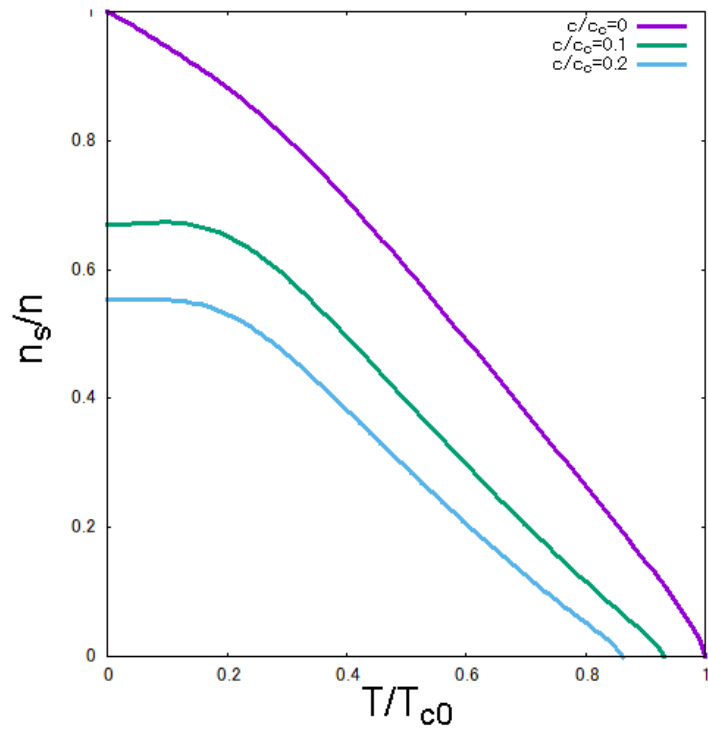


図 18: 拡張  $s$ 波ギャップを仮定したときの超伝導電子密度の温度依存性。

## 4 まとめ

BiS<sub>2</sub>系層状超伝導体のギャップ関数の対称性を議論するために、この系の特徴をとらえた簡単な2次元的なフェルミ面を仮定し、*d*波と拡張*s*波のギャップに対して、状態密度、核磁気緩和率、超伝導電子密度に対する非磁性不純物効果を調べた。

*d*波ギャップを仮定した場合、BiS<sub>2</sub>系に対するフェルミ面上にはノードが存在せず、状態密度、核磁気緩和率、超伝導電子密度はともに銅酸化物のモデルフェルミ面のときの*s*波とよく一致する結果が得られた。状態密度の結果が銅酸化物のモデルフェルミ面における*s*波のようにギャップが開いているからこのような結果になったと考えられる。

非磁性不純物を入れた場合、低エネルギー領域に残留状態密度が発生した。非磁性不純物効果はノードの有無ではなく、フェルミ面間でギャップの符号が反転していることが重要だと考えられる。*s*波対称性はフェルミ面間でギャップの符号は反転していないため、非磁性不純物の効果は*d*波ギャップのみに現れる。超伝導電子密度の非磁性不純物効果について、絶対零度付近でいったん上昇し、それから減少に転じる非単調な温度依存性が得られた。これは低温の残留状態密度から生じた $n_s$ の振る舞いであり、*s*波超伝導体とは異なる温度依存性が得られたと考えられる。

拡張*s*波のギャップについては、BiS<sub>2</sub>系のフェルミ面上ではノードが存在するため、状態密度、核磁気緩和率、超伝導電子密度は銅酸化物のモデルフェルミ面における*d*波のような振る舞いとなる。また、銅酸化物のモデルフェルミ面における*d*波と同様に非磁性不純物の効果を受け、低エネルギー領域に残留状態密度が発生した。低エネルギーで一定の状態密度があるために、超伝導電子密度は非磁性不純物の効果によって*s*波のような温度依存性に変化した。ただし、*d*波ギャップの場合と異なり、状態密度にギャップが開いていないので、非単調な温度依存性は見られない。

以上のことから、フェルミ面上にノードがないと考える場合、ギャップの対称性は*s*波である結論づけたいが、BiS<sub>2</sub>系に対するフェルミ面では、*d*波のギャップであっても*s*波のときと同じように見えるため、*s*波と*d*波のどちらも可能性として考えられる。しかし、*d*波ギャップはフェルミ面間で符号が反転しているため、非磁性不純物の効果を受ける。そのため、*s*波との差が生じ、区別することができる。一方、フェルミ面上にノードがあると考える場合、拡張*s*波ギャップの超伝導電子密度は銅酸化物のモデルフェルミ面における*d*波ギャップのような温度依存性を示すが、非磁性不純物効果を受けることで、*s*波のような温度依存性に変化する。物理量は不純物によって*s*波のように見える可能性がある。

本研究の結果から、BiS<sub>2</sub>系超伝導体にノードがあるならば、拡張*s*波が有力となるが、ノードがあるにも関わらず、超伝導電子密度の温度依存性が*s*波的になることの可能な説明として、不純物効果が考えられる。クリーンなサンプルのように見えても、格子の乱れや不純物があって、それらが非磁性不純物として敏感に効くとすると、低エネルギーで一定の状態密度が生じ、それによって低温で一定の超伝導電子密度が現れるというシナリオが考えられる。超伝導電子密度を絶対零度の値でスケールすれば、低温では*s*波的に見えると思われる。しかし、もし本当にクリーンなサンプルであるなら、ノードがあるという

結果と超伝導電子密度の温度依存性は両立しないように見える。

一方、ノードはないとするならば、 $s$ 波と $d$ 波の可能性があるが、 $\text{BiS}_2$  面にあらわに非磁性不純物をドーピングすることができれば、超伝導電子密度の低温での温度依存性の変化から、それらの区別ができると考えられる。しかし、上で述べたように、クリーンなサンプルのように見えても、格子の乱れや不純物が無視できないのであれば、すでに $s$ 波と $d$ 波の区別がついているはずである。非磁性不純物のある $d$ 波超伝導体であるならば、超伝導電子密度は低温で非単調な振る舞いを示すはずで、それは実験で見える程度の変化であると期待される。それが見えないのであれば、 $s$ 波ということになる。

まとめると、ノードがあるならば、拡張 $s$ 波の可能性が高いが、この場合は、たとえクリーンなサンプルであっても乱れの影響があると考えなければ辻褄があわない。ノードがないのであれば、サンプルがクリーンな場合は $s$ 波も $d$ 波も可能であるが、非磁性不純物効果で区別ができると考えられる。クリーンなサンプルであっても乱れの影響があるならば、 $d$ 波では超伝導電子密度の低温での温度依存性が実験結果と合わないので、 $s$ 波であると考えられる。

## 謝辞

本研究にあたり、終始丁寧にご指導を頂いた指導教員である堀田貴嗣教授に深く感謝いたします。並びに服部一匡准教授、久保勝規客員准教授（日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター副主任研究員）には講義、ゼミにおいて助言、指導を戴き、感謝の意を表します。また、研究室の先輩、同輩、後輩の皆様も中間発表の際に指摘を戴き、心から感謝します。お世話になった皆様、本当にありがとうございました。

## Appendix .Digamma関数

Digamma 関数  $\psi(z)$  の定義は  $\Gamma$  関数を用いて

$$\psi(z) = \frac{d[\ln\Gamma(z)]}{dz} \quad (\text{A.1})$$

$$\psi^{(n)}(z) = \frac{d^{(n)}\phi(z)}{dz^{(n)}} \quad (\text{A.2})$$

で表される。また  $\Gamma$  関数の性質として

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z) \quad (\text{A.3})$$

$$\Gamma(z)\Gamma(1-z) = \pi \csc(\pi z) \quad (\text{A.4})$$

これらを  $\ln$  でとって微分をすると

$$\psi(z+1) = \psi(z) + \frac{1}{z} \quad (\text{A.5})$$

$$\psi(1-z) = \psi(z) + \pi \cot(\pi z) \quad (\text{A.6})$$

式 (A.5) より

$$\psi(n+1+z) - \psi(z+1) = \sum_{m=1}^n \frac{1}{m+z} \quad (\text{A.7})$$

Digamma 関数を展開すると

$$\psi(z) \sim \ln z - \frac{1}{2z} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_{2n}}{2nz^{2n}} \quad (\text{A.8})$$

ここで  $B_{2n}$  は Bernoulli 数である。  $n \rightarrow \infty$  の場合を考えるためにオイラー一定数を導入する

$$\gamma = \lim_{n \rightarrow \infty} \left( \sum_{m=1}^n \frac{1}{m} - \ln n \right) = 0.5777... \quad (\text{A.9})$$

$n \rightarrow \infty$  の (A.7) は

$$\psi(1+z) = -\gamma + \sum_{m=1}^n \frac{z}{m(m+z)} \quad (\text{A.10})$$

(A.5),(A.6),(A.8) から  $z = i\frac{\Omega}{2\pi T}$ ,  $\coth x = i\cot ix$ , (A.8) から、 $\text{Im}(\psi(1+ix) - \psi(1-ix)) = 2\text{Im}\psi(1+ix)$  を虚部を比較することで得られる。以上より (A.11),(A.12) が得られる。  
(A.5),(A.6),(A.7) から (A.13),(A.14) は導出することができる。(A.7) を  $z = ix + 1$ ,  $z = ix + 1/2$  として計算することで導出することができる。

$$N(\Omega) + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \coth\left(\frac{\Omega}{2T}\right) = \frac{T}{\Omega} + \frac{1}{\pi} \text{Im}\psi\left(1 + i\frac{\Omega}{2\pi T}\right) \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{1}{2} - f(\epsilon) = \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{\epsilon}{2T}\right) = \frac{1}{\pi} \text{Im}\psi\left(\frac{1}{2} + i\frac{\epsilon}{2\pi T}\right) \quad (\text{A.12})$$

$$\mathrm{Im}[\psi(1+ix) - \psi(n+1+ix)] = \sum_{m=1}^n \frac{x}{m^2 + x^2} \quad (\text{A.13})$$

$$\mathrm{Im}[\psi(\frac{1}{2}+ix) - \psi(n+\frac{1}{2}+ix)] = \sum_{m=1}^n \frac{x}{(m-\frac{1}{2})^2 + x^2} \quad (\text{A.14})$$

(2.39) 式は (A.12), (A.14) 式に加え、

$$\frac{1}{\pi a} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\frac{a}{2\pi}}{(m-\frac{1}{2})^2 + (\frac{a}{2\pi})^2} = 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^2 \pi^2 + a^2} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2 \pi^2 + a^2} \quad (2.39)$$

から導出される。 $n \rightarrow \infty$  とした  $\lim_{n \rightarrow \infty} \psi(n+ix)$  は (A.8) から 0 になることがわかる。 $\ln(n+ix)$  は虚数部分を見ると  $\arg$  部分は 0 になる。

(A.10) に対して、 $z = -\frac{1}{2}$  とすると

$$\psi(\frac{1}{2}) = -\gamma + \sum_{m=1}^{\infty} (\frac{1}{2m-1} - \frac{1}{2m}) = -\gamma - 2(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \dots)$$

よって、 $\ln 2$  の展開と一致するので

$$\psi(\frac{1}{2}) = -\gamma - 2\ln 2 \quad (\text{A.15})$$

が得られる。

## 参考文献

- [1] J. B. Bednorz, and K. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
- [3] Y. Mizuguchi, H. Fujihisa, Y. Gotoh, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, S. Demura, Y. Takano, H. Izawa, and O. Miura, Phys. Rev. B **86**, 220510(R) (2012).
- [4] Y. Mizuguchi, J. Phys. Chem. Solid **84**, 34-48 (2015).
- [5] Y. Mizuguchi, T. Hiroi, J. Kajitani, H. Kadowaki, and O. Miura, J. Phys. Soc. Jpn **83**, (2014) 053704.
- [6] Y. Mizuguchi, S. Demura, K. Deguchi, Y. Takano, H. Fujihisa, Y. Gotoh, H. Izawa, and O. Miura, J. Phys. Soc. Jpn **81**, 114725 (2012).
- [7] T. Tomita, M. Ebata, H. Soeda, H. Takahashi, H. Fujihisa, Y. Gotoh, Y. Mizuguchi, H. Izawa, O. Miura, S. Demura, K. Deguchi, and Y. Takano, J. Phys. Soc. Jpn **83**, 063704 (2014).
- [8] J. Xing, S. Li, X. Ding, H. Yang, and H. Wen, Phys. Rev. B **86**, 214518 (2012).
- [9] R. Jha, A. Kumar, S. Kumar, and V. S. Awana, J. Super. Nov. Magn. **26** 499-502 (2013)
- [10] H. Usui, K. Suzuki, and K. Kuroki, Phys. Rev. B **86**, 220501(R) (2012).
- [11] H. Kotegawa, Y. Tomita, H. Tou, H. Izawa, Y. Mizuguchi, O. Miura, S. Demura, K. Deguchi, and Y. Takano, J. Phs. Soc. Jpn. **81**, 103702 (2012).
- [12] G. Lamura, T. Shiroka, P. Bonfa, S. Sanna, R. De. Renzi, C. Baines, H. Luetkens, K. Kajitani, Y. Mizuguchi, O. Miura, K. Deguchi, S. Demura, Y. Takano, and M. Putti, Phys. Rev. B **88**, 180509(R) (2013).
- [13] L. Jiao, Z. Weng, J. Liu, J. Zhang, G. Pang, C. Guo, F. Gao, X. Zhu, H. Wen, and H. Q. Yuen, J. Phys. Cond. Matt **27**, 225701 (2015).
- [14] T. Yamashita, Y. Tokiwa, D. Terazawa, M. Nagao, S. Watauchi, I. Tanaka, T. Terashima, and Y. Matsuda, J. Phys. Soc, Jpn. **85**, 073707 (2016).
- [15] Y. Ota, K. Okazaki, H. Q. Yamamoto, T. Yamoto, S. Watanabe, C. Chen, M. Nagao, S. Watauchi, I. Tanaka, Y. Takano, and S. Shin, Phs. Rev. Lett. **118**, 167002 (2017).



- [16] A. A. Abrikosov, and L. P. Gor'kov: Zh. Eksp. Teor. Phys. **39**, (1961) 1781. [Sov. Phys. JETP **12**, 1243 (1961).]
- [17] J. C. Phillips, Solid. State. Phys, 37, Academic Press, New York (1982).
- [18] S. Schmitt-Rink, K. Miyake, and C. M. Varma, Phys. Rev. Lett. **57** 2575 (1986)
- [19] T. Hotta, J. Phys. Soc. Jpn.**62**, 274 (1993).
- [20] 福山秀敏, 山田耕作, 安藤恒也編, 「大学院物性物理 2 強相関電子系」伊達 宗行監修, (講談社、1996 年).
- [21] 阿部 龍蔵, 「統計力学」(東京大学出版会、1966 年).
- [22] 恒藤 敏彦, 「超伝導・超流動」(岩波書店、2001 年).